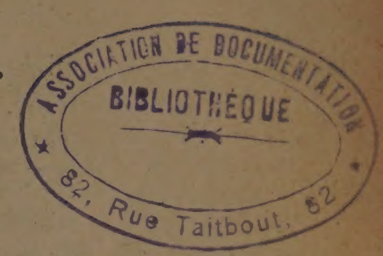
ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 JUIN 1941.

PRÉSIDENCE DE M. HYACINTHE VINCENT.



MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

Notice nécrologique sur M. FRÉDÉRIC SWARTS,
par M. **MARCEL DELÉPINE**.

Nous venons d'apprendre bien tardivement la mort de **FRÉDÉRIC-JEAN-EDMOND SWARTS**, qui appartenait à notre Compagnie comme Correspondant pour la Section de Chimie depuis le 25 juin 1928. Né le 2 septembre 1866 à Ixelles (Belgique), il est décédé le 6 septembre 1940, à Gand, où sa carrière scientifique s'est déroulée entièrement. Après des études de sciences et de médecine, il était en effet devenu, dès 1885, préparateur chez son père, Théodore, qui enseignait la chimie à la Faculté des Sciences de Gand et il lui succéda en 1903 comme professeur; lors de sa retraite, il y a quelques années, il fut nommé professeur émérite et continua d'hábiter Gand.

Swarts a consacré pour ainsi dire sa vie aux composés organiques fluorés et s'est acquis dans ce domaine une renommée universelle. On s'en était à peine occupé avant lui; c'est que leur préparation est effectivement beaucoup plus pénible que celle des composés halogénés correspondants. Pour prendre un exemple bien simple, s'il est aisé de faire agir le chlore, le brome, l'iode ou leurs hydracides sur des hydrocarbures saturés ou non ou sur des alcools, dans des vaisseaux de verre courants, il faut, le plus souvent, avec le fluor et l'acide fluorhydrique, des appareils de platine ou garnis de platine; ces difficultés avaient été un des facteurs de l'abandon relatif des préparations fluorées. Il s'y ajoute la nature des réactions

elles-mêmes : tantôt promptes et violentes, impossibles à maîtriser avec le fluor, tantôt paresseuses avec l'acide fluorhydrique, sans compter les dangers inhérents à la causticité exceptionnelle de ces agents.

Nous citons ces quelques faits parmi d'innombrables observations pour situer les difficultés d'aborder le problème de la production des composés fluorés. Il fallait donc s'y prendre autrement et c'est à cela que s'est ingénié si heureusement Swarts. On arrive aux composés fluorés en remplaçant les autres halogènes déjà introduits, par double décomposition avec des fluorures métalliques; le fluorure d'argent avait été déjà utilisé, mais il n'est pas sans inconvénient; il est déliquescent et difficile à déshydrater. Swarts le remplace par le fluorure mercureux ou le fluorure d'antimoine et prépare ainsi avantageusement les fluorures d'alcoyles, allant même jusqu'au fluorure de cétyle, l'acide fluoracétique, l'alcool monofluoré, l'éther fluorallyléthylique etc. Le fluorure d'antimoine, à condition d'opérer avec un peu de brome, permet également une grande variété de substitutions dans des composés polyhalogénés comme le bromure d'éthylène, l'acide trichloracétique etc., et même sans brome, dans des composés aromatiques substitués latéralement. La fluoration sur le noyau aromatique se fait par l'intermédiaire des diazoïques. Swarts apporta des précisions sur toutes ces réactions.

Ayant obtenu de nombreux composés fluorés, Swarts en a dégagé les propriétés dominantes : la grande affinité du carbone pour le fluor fait que les composés fluorés sont indifférents à certaines hydrolyses et se comportent comme les corps complètement hydrogénés correspondants; on peut attaquer certaines parties de la molécule en respectant la région fluorée (exemple toluène trifluoré $C^6H^5.CF^3$ pour ainsi dire inattaquable, hydrogénable sans défluoration, ou trifluorotoluidine, $NH^2.C^6H^4.CF^3$ transformable en acide trifluoracétique), tandis que, dans d'autres cas, c'est l'affinité du fluor pour l'hydrogène qui entre en jeu.

Parmi les corps préparés il en est un, du début des travaux de Swarts (1895), l'acide fluoro-chloro-bromacétique $FClBrC.CO^2H$, qui attira momentanément l'attention des organiciens. Sa neutralisation par la strychnine fournit deux sels distincts, manifestant ainsi l'asymétrie prévue. C'était le premier exemple d'un corps actif n'ayant que deux atomes de carbone. Théoriquement, par perte de CO^2, on aurait dû avoir le fluoro-chloro-bromo-méthane actif; le carbure fut inactif.

Nous ne pouvons citer, à beaucoup près, tous les travaux de Swarts. Mais nous devons ajouter qu'ayant créé de multiples représentants orga-

niques fluorés, il a tenu à en établir les caractéristiques physicochimiques. A cet égard, nous lui devons des déterminations de la constante d'ionisation des acides fluorés, comparée à celles des acides simples ou substitués par les autres halogènes, des essais sur les aptitudes réactionnelles des composés fluorés, leur thermochimie, leur réfractométrie, leurs températures d'ébullition. Chacun de ces domaines, avec des dizaines d'exemples, fut ainsi l'objet de réflexions que seul pouvait formuler celui qui les avait si brillamment explorés.

Swarts fut membre de l'Institut international de Chimie Solvay dès l'origine; lorsque Sir William Pope quitta la présidence qu'il avait assumée si longtemps, ce fut à Swarts que ses collègues la confièrent. Elle était en bonnes mains : aussi polyglotte que son prédécesseur, aussi érudit, d'une courtoisie aussi souriante, il dirigeait les débats avec autorité. C'est le dernier souvenir que nous ayons remporté de lui, lors du Conseil tenu à la fin de l'année 1937.

La disparition de Swarts, qui avait tant contribué à l'éclat de la science belge, laisse un grand vide; nous nous unissons à nos collègues de Belgique pour déplorer la perte de ce grand savant.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une classe d'opérateurs bilinéaires bornés de l'espace hilbertien.* Note (¹) de M. **Gaston Julia.**

1. La représentation vectorielle des opérateurs linéaires bornés indiquée antérieurement (²) est susceptible d'extension à une classe d'opérateurs bilinéaires. Soient A_n, $(n = 1, 2, \ldots, \infty)$, une suite d'*opérateurs* linéaires bornés et $X = \Sigma x_n e_n$ un vecteur arbitraire de l'espace hilbertien H rapporté au système orthonormal complet des (e_n). Supposons que la *série d'opérateurs* $\sum_{n=1}^{\infty} x_n A_n$ *converge fortement pour tout* X *de* H. On va prouver que *sa somme est un opérateur bilinéaire borné de l'espace* H.

De façon précise, la convergence forte, pour $p = \infty$, de la suite d'opérateurs $\sum_{n=1}^{p} x_n A_n$ équivaut à la convergence forte de la suite de vec-

(¹) Séance du 16 juin 1941.

(²) *Comptes rendus*, **212**, 1941, pp. 733-736.

teurs $\sum_{n=1}^{p} x_n A_n(Y)$ pour tout vecteur Y de H. L'hypothèse faite est donc celle de la *convergence forte de la série* $\sum_{n=1}^{\infty} x_n A_n(Y)$, *pour tout* X *et tout* Y de H.

Il en résulte que, pour tout vecteur Z de H, on aura

$$\left[Z, \sum_n x_n A_n(Y)\right] = \sum_n x_n [Z, A_n(Y)],$$

la dernière série convergeant pour tout X de H. Par suite, la série

$$\sum_n |[Z, A_n(Y)]|^2$$

convergera pour tout Z et tout Y de H.

2. Considérons les sommes partielles

$$S_p(Z, Y) = \sum_{n=1}^{p} |(Z, A_n(Y))|^2.$$

Par hypothèse, elles convergent pour tout Z et tout Y de H. Chacune de ces sommes est une fonction continue de Z et de Y. Par un raisonnement analogue à celui d'Osgood en théorie des fonctions, on conclut à l'existence d'un domaine sphérique $\|Z - a\| \leqq r$, $\|Y - b\| \leqq r'$, dans lequel les S_p sont uniformément bornés : $S_p \leqq \alpha^2$ pour tout p. En posant $U = Z - a$ et $V = Y - b$, on voit sans peine que :

$$\frac{1}{4} S_p(U, V) \leqq S_p(Z, Y) + S_p(Z, b) + S_p(a, Y) + S_p(a, b) \leqq 4\alpha^2.$$

Donc

$$S_p(U, V) \leqq 16\alpha^2 \quad \text{dans} \quad \|U\| \leqq r, \quad \|V\| \leqq r'.$$

$S_p(U, V)$ étant homogène de degré 2 en U et V, il en résulte, pour tout p,

$$S_p(U, V) \leqq \frac{16\alpha^2}{r^2 r'^2} \quad \text{dans} \quad \|U\| \leqq 1, \quad \|V\| \leqq 1.$$

En définitive, on aura

$$\sum_{n=1}^{\infty} |(Z, A_n(Y))|^2 \leqq M^2 \quad \text{dans} \quad \|Z\| \leqq 1, \quad \|Y\| \leqq 1,$$

et par suite, quels que soient X et Y de H :

$$\sum_{n=1}^{\infty} |(X, A_n(Y))|^2 \leq M^2 . \| X \|^2 . \| Y \|^2.$$

3. Considérons les deux opérateurs linéaires de X

$$(a) \qquad A_Y(X) = \sum_{n=1}^{\infty} x_n . A_n(Y),$$

$$(b) \qquad B_Y(X) = \sum_{n=1}^{\infty} e_n . (A_n(Y), X).$$

Ces deux opérateurs transforment la variable $X = \sum_n x_n e_n$, vecteur arbitraire de H, et ils dépendent du paramètre Y, qui est un vecteur arbitraire de H. Il est clair que $A_Y(X)$ est linéaire en Y, et que $B_Y(X)$ est linéaire en $\overline{Y}$, conjugué de Y.

La borne supérieure trouvée à la fin du n° 2 indique que $B_Y(X)$ est un opérateur linéaire borné de X, dont la borne est $\leq M . \| Y \|$. Or, comme on l'a vu précédemment ([1]), les opérateurs $A_Y(X)$ et $B_Y(X)$ sont *adjoints*. On a, pour tout T et tout X de H, $(T, A_Y(X)) = (B_Y(T), X)$. Il en résulte que $A_Y(X)$ admet la même borne que $B_Y(X)$ et que l'on a, pour tout X et pour tout Y de H,

$$\| A_Y(X) \| \leq M . \| X \| . \| Y \|.$$

Ceci démontre que, sous l'hypothèse du n° 1, l'opérateur $\sum_{n=1}^{\infty} x_n A_n$ est un opérateur borné, dont la borne est au plus égale à M, c'est-à-dire que, pour tout $X = \sum_n x_n e_n$ et pour tout Y de H, c'est un opérateur bilinéaire tel que $\left\| \sum_{n=1}^{\infty} x_n A_n(Y) \right\| \leq M . \| X \| . \| Y \|$. C. Q. F. D.

4. Un cas particulier très simple où la condition du n° 1 est remplie est celui où les bornes M_{A_n} des opérateurs A_n sont telles que $\sum_n M_{A_n}^2$ converge. L'opérateur $\sum_n x_n A_n$ est alors complètement continu et la convergence de la série $\sum_n x_n A_n$ est uniforme dans tout domaine borné $\| X \| \leq R$, $\| Y \| \leq R$.

En supposant simplement, comme au n° 1, la convergence forte de $\Sigma x_n A_n$ pour tout X, il apparaît que la fonction vectorielle $Z(X,X) = \sum_{n=1}^{\infty} x_n A_n(X)$ est une fonction quadratique bornée de X définie dans tout H et satisfaisant à $\|Z(X, X)\| \leq M.\|X\|^2$. Le procédé de définition du n° 1 pourrait être généralisé.

Il n'est pas inutile enfin de remarquer qu'en désignant par $a_{kl}^{(n)}$ le terme général de la matrice de A_n dans le système (e_n), on aura

$$A_n(X, Y) = (X, A_n(Y)) = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} a_{kl}^{(n)} \overline{x}_k y_l,$$

et le théorème démontré au n° 2 se présente sous la forme suivante : *si la série* $\sum_{n=1}^{\infty} |A_n(x, y)|^2$, *dont chaque terme est le carré du module d'une forme bornée bilinéaire en* X, Y, *converge pour tout* X *et tout* Y *de* H, *la série est bornée, c'est-à-dire telle que*

$$\sum_{n=1}^{\infty} |A_n(X, Y)|^2 \leq M^2.\|X\|^2.\|Y\|^2.$$

Le théorème apparaît ainsi comme une généralisation, aux formes bilinéaires de l'espace hilbertien, du théorème démontré par Hellinger et Tœplitz pour les formes linéaires de cet espace. Des généralisations plus larges s'établiraient de la même manière.

5. Toutes ces propositions, ainsi que des propositions plus élémentaires, comme le théorème de Landau sur la condition nécessaire et suffisante pour que $\Sigma x_n y_n$ converge pour tout vecteur $Y = \Sigma y_n e_n$ de H; comme le théorème de Banach sur la convergence, pour tout X de H, de la suite (Z_n, X), lequel impose que les vecteurs Z_n soient uniformément bornés et convergent faiblement vers un vecteur Z; comme le théorème d'Hellinger-Tœplitz lui-même, lequel impose une borne supérieure $M^2\|X\|^2$ à $\sum_n |(Z_n, X)|^2$ dès que cette série converge pour tout X de H; sont des conséquences du principe utilisé au n° 2 et employé déjà par Osgood en théorie des fonctions : *Si une suite de fonctions scalaires du vecteur* X *de* H, *continues ou semi-continues inférieurement en* X, *converge dans un certain domaine de* H, *il existe un domaine* $\|X - a\| \leq r$, *intérieur au précédent, où tous les termes de cette suite sont uniformément bornés.*

PHYSIOLOGIE. — *Sur un cas remarquable de variation de toxicité du sang de Vipère*. Note de MM. **Gabriel Bertrand** et **Radu Vladesco**.

Au cours de recherches publiées en 1894 et dans les années suivantes, l'un de nous a montré, en collaboration avec C. Phisalix, que les substances toxiques, pourtant très différentes, secrétées par les glandes à venin du Crapaud, de la Salamandre, de la Vipère, de la Couleuvre et du cobra se retrouvent dans le sang et dans le sérum de ces animaux ([1]). Ce fut même là la première démonstration de l'existence de ces biocatalyseurs organiques dont on a repris plus tard l'étude sous le nom particulier d'hormones.

En opérant, par exemple, durant l'automne de 1893, avec des individus de l'espèce *Vipera aspis* L. capturés près de Rives-sur-Fure, dans le département de l'Isère, 2^{cm^3} de sang ou de sérum, injectés sous la peau de la cuisse ou dans le péritoine, suffisaient à produire chez un Cobaye du poids d'environ 500^g tous les phénomènes locaux et généraux, avec la mort en quelques heures, que l'on obtenait dans des conditions analogues avec une dose de quelques dixièmes de milligramme de venin sec ([2]).

Nous avons voulu savoir si la substance hyperglycémiante, l'hyperglycémine, que nous avons récemment découverte dans le venin de la Vipère ([3]) et d'autres Ophidiens ([4]), ne se retrouverait pas dans le sang, à côté des substances toxiques.

Nous étant procuré un lot d'une cinquantaine de Vipères (*Vipera aspis* L.), nous en avons retiré le sang après anesthésie chloroformique, soit par mise à nu et section du cœur, soit par décapitation et nous avons injecté le liquide ou son sérum à des cobayes, sous la peau ou dans la cavité abdominale.

A notre grande surprise, nous n'avons pas retrouvé la valeur toxique, reconnue à la fin du siècle dernier, cependant à diverses reprises et dans des circonstances variées.

Les animaux ne manifestaient que des symptômes atténués d'intoxication : une courte période de stupeur, un peu de mâchonnement, quelques

---

([1]) Pour la bibliographie, voir le Mémoire qui sera publié ultérieurement.

([2]) *Comptes rendus*, 117, 1893, p. 1099; *Arch. de Physiol.*, 5e série, 6, 1894, p. 147.

([3]) *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 585 (*erratum* p. 732); *Ann. Inst. Past.*, 61, 1940, p. 344.

([4]) *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 818; *Ann. Inst. Past.*, 65, 1940, p. 5.

mouvements nauséeux, une légère et peu durable parésie du train postérieur, un faible abaissement de la température, la mort dans un cas seulement, comme on le voit dans le tableau ci-dessous, avec la forte dose d'environ 6^{cm^3},5 de sang pour 500^{g} d'animal.

Date d'inoculation.	Poids des Cobayes (en g.).	Volume de sérum ou de sang injecté à l'animal.	Volume de sérum ou de sang injecté par 500^{g}.	Résultat.
		cm^3	cm^3	
25 avril......	505	0,4 sérum	env. 0,4	Survie
30 »	587	1,8 »	1,5	»
1er mai......	800	1,8 sang	1,1	»
2 »	690	2,1 »	1,5	»
3 »	805	4,0 sérum	2,5	»
4 »	720	4,0 sang	2,8	»
9 »	795	6,4 »	4	»
13 »	550	7 »	6,4	Mort après 2 h.
14 »	515	4 »	3,9	Survie
14 »	520	4 »	3,9	»
15 »	415	5,5 »	6,6	»

D'où pouvait provenir une telle différence d'activité du sang ?

Les Vipères dont nous venions de nous servir se distinguaient de celles des expériences de 1893 à la fois quant à l'époque de l'année où elles avaient été capturées et étudiées et quant à la région d'où elles étaient originaires. Les anciennes expériences avaient été exécutées avec des Vipères prises en automne, les nouvelles ont été faites avec des Vipères réunies au printemps; les premières Vipères provenaient de Rives-sur-Fure, Isère, et les secondes des Ponts-de-Cé, Maine-et-Loire.

Or on sait, d'après les recherches rappelées au début de ce travail, que la virulence du venin de la Vipère (mesurée à partir de la matière sèche) n'est pas constante et varie, notamment, avec la saison : minima au réveil printanier, elle croît approximativement dans le rapport d'un à deux ou trois, jusqu'en automne ([5]). Il était donc présumable qu'une utilisation ou disparition partielle de la secrétion glandulaire pendant le sommeil hivernal était la cause de la différence de toxicité du sang que nous venons de faire connaître.

Mais il se pouvait aussi que la différence tînt à ce que nous étions en face d'un nouvel exemple de race physiologique ([6]), soit que les individus

([5]) *Arch. de Physiol.*, 5e série, 7, 1895, p. 260.
([6]) *Ibid.*, p. 263.

des Ponts-de-Cé appartinssent à une race d'une plus faible teneur en substances humorales toxiques que l'espèce ordinaire, soit à ce que les individus de Rives-sur-Fure aient été, au contraire, des producteurs plus actifs de venin que le type.

Pour éclaircir ce problème, nous avons fait capturer, par le même chasseur et aux mêmes endroits des Ponts-de-Cé qu'au printemps, des Vipères en octobre et en novembre de l'année 1940.

En opérant alors dans les mêmes circonstances qu'au printemps, nous avons constaté que la valeur toxique du sang et du sérum, sans être devenue aussi grande que celle des animaux de l'Isère, avait assez fortement augmenté pour que presque tous les Cobayes injectés soient morts, avec les symptômes caractéristiques de l'envenimation vipérique, et cela dans des délais, d'une à quelques heures, qui éloignent une autre interprétation que celle d'une action directe sur l'organisme des substances contenues dans le liquide sanguin.

Voici le tableau des nouveaux résultats obtenus :

Date d'inoculation.	Poids des Cobayes (en g.).	Volume de sérum ou de sang injecté à l'animal.	par 500g.	Résultat.
		cm³	cm³	
18 octobre....	625	3 sang	env. 2,4	Survie
19 »	365	5 »	7	Mort après 5 j.
21 »	425	5,2 »	6,85	» 4 j.
22 »	400	2 »	2,5	» 24 h.
7 novembre..	458	3,6 sérum	4	» 2 h. 15 m.
8 » ..	485	3 sang	3,1	» 11 j.
9 » ..	500	3,6 »	3,6	» 1 h. 35 m.
21 » ..	355	2,8 »	3,9	» 6 h. 35 m.
21 » ..	300	3 »	5	» 1 h.
23 » ..	440	4 »	4,5	» 2 h. 45 m.
29 » ..	477	6 »	6,3	» 7 h. 18 m.
3 décembre..	485	4 »	4,1	» 3 j.

Ainsi la loi de variation quantitative d'activité de la secrétion venimeuse en fonction de la saison se retrouve dans le cas du sang. Il reste à vérifier s'il y a bien parallélisme entre l'activité des glandes à venin et la composition du sang chez les Vipères des Ponts-de-Cé, autrement dit si le phénomène doit être considéré comme général ou s'il dépend d'une circonstance particulière, telle qu'une race physiologique non encore signalée.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire de Radiobiologie expérimentale du Collège de France, pour la première ligne M. *Antoine Lacassagne* réunit l'unanimité des 31 suffrages.

Pour la seconde ligne M. *Jean Loiseleur* réunit l'unanimité des 25 suffrages.

En conséquence la liste présentée à M. le Secrétaire d'État à l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne......... M. **Antoine Lacassagne.**
En seconde ligne.......... M. **Jean Loiseleur.**

CORRESPONDANCE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Intégrales stochastiques.* Note de M. **Paul Lévy**, présentée par M. Élie Cartan.

1. Soient $x=f(t)$, $y=g(t)$ $(0\leqq t\leqq T)$ deux fonctions continues; Γ le lieu du point x, y; T_n $(n=1, 2, \ldots)$ des variables aléatoires indépendantes choisies entre 0 et T avec répartition uniforme de la probabilité; $t_1^{(n)}, \ldots, t_{n-1}^{(n)}$, ou, plus simplement, $t_1, \ldots, t_{n-1}$, les $n-1$ premiers T_ν, rangés par ordre de grandeur; $t_0=0$, $t_n=T$. Posons

$$(1)\qquad S_n=\frac{1}{2}\sum[g(t_{k-1})+g(t_k)][f(t_k)-f(t_{k-1})]\qquad (k=1, 2, \ldots, n).$$

Soient $a_1, \ldots, a_n, \ldots$ des constantes; M' et M'' les limites inf. et sup., pour n infini, de S_n-a_n. Quelque grand que soit n, les probabilités de $M'<m$ et $M''<m$ ne sont pas modifiées par la connaissance de T_1, $T_2, \ldots, T_n$; il résulte alors d'un théorème connu que leurs seules valeurs possibles sont 0 ou 1. Donc :

Théorème I. — *Il existe deux constantes m' et m''* (finies ou infinies), *telles que*

$$\text{Pr.}\{M'=m', M''=m''\}=1 \quad (^1).$$

(1) La démonstration de ce th. I s'applique sans aucun changement au résultat sur les séries stoch. énoncé au n° 1 de ma Note du 16 octobre 1939. Le th. I lui-même a été établi dans une conférence faite le 25 janvier 1941, à cela près que je n'avais considéré que les cas $a_n=0$ et $a_n=\mu_n$ (notation du n° 2).

Si, pour $a_n = 0$ ($n = 1, 2, \ldots$), m' et m'' sont égaux, leur valeur commune est l'*intégrale stochastique* (int. stoch.). Nous la désignerons par

$$\int_0^T \text{pr. s. } g(t)\, df(t) \qquad (\textit{lire} \text{ somme presque sûre}).$$

L'aire représentée par cette intégrale est une *aire stochastique*. Si elle est finie, l'expression $g(t)\,df(t)$ est *stochastiquement intégrable*.

2. *Les oscillations stochastiques.* — Prenons pour a_n la valeur probable μ_n de S_n; les oscillations de la suite des μ_n sont les *osc. forcées*; celles de $S_n - \mu_n$ sont les *osc. stoch.*

Désignons respectivement par C_α et $C'_{\alpha\varphi}$ les classes des fonctions $x = f(t)$ définies et continues dans $(0, T)$ pour chacune desquelles existe un nombre fini K tel que, pour toute décomposition de $(0, T)$ en intervalles disjoints Δt, on ait (respect.)

$$\sum |\Delta x|^\alpha \leqq K, \qquad \sum |\Delta x|^\alpha \varphi(|\Delta x|) \leqq K \qquad [\varphi(h) > 0 \text{ pour } h > 0].$$

Théorème II. — *Pour qu'il n'y ait pas d'osc. stoch., c'est-à-dire que*

$$\text{Pr.}\{\lim(S_n - \mu_n) = 0\} = 1, \tag{2}$$

1° *il faut et il suffit que la même propriété soit vérifiée pour les intervalles* $(0, T')$ *et* (T', T), T' *étant compris entre* 0 *et* T [*donc aussi pour* (T', T'') $(0 \leqq T' < T'' \leqq T)$; 2° *il suffit que* $f(t)$ *et* $g(t)$ *appartiennent resp. à* C_α *et* C_β, *avec* $1/\alpha + 1/\beta > 1/2$; 3° *il suffit qu'ils appartiennent resp. à* $C_{\alpha\varphi}$ *et* $C_{\beta\varphi}$, *avec* $1/\alpha + 1/\beta \geqq 1/2$, $\varphi(h)$ *monotone, et* $\Sigma 1/\varphi(2^{-n}) < \infty$.

Ces conditions sont beaucoup moins restrictives que $1/\alpha + 1/\beta > 1$, qui entraîne l'existence de l'intégrale de *Stieltjes-Young*. Il est alors facile, en s'arrangeant pour que μ_n ait une limite, de définir des courbes pour lesquelles l'aire stoch. existe, mais non l'int. de *Young*.

La condition 3° n'est pas nécessaire : si $(0, T)$ est décomposé en intervalles disjoints, il suffit qu'elle soit vérifiée dans chacun d'eux, α, β, et la fonction φ, pouvant varier de l'un à l'autre. Pour une condition néc. et suff., il faut tenir compte des positions relatives des intervalles Δt pour lesquels Δx est grand et de ceux pour lesquels Δy est grand. Mais, si $g(t)$ est seul donné, la condition pour que (2) soit vérifié pour tout $f(t)$ de C_α, semble être que $g(t)$ appartienne à un certain ensemble de classes $C_{\beta\varphi}$ (avec $1/\alpha + 1/\beta = 1/2$, et un ensemble de fonctions φ à croissances lentes).

Les conditions 2° et 3° du th. II ne font intervenir que des propriétés de l'

intrinsèques, c'est-à-dire indépendantes de la représentation paramétrique. On peut se demander si (2) n'exprime pas aussi une propriété intrinsèque. Nous avons seulement pu démontrer l'invariance de (2) pour des changements de variables $t = \varphi(t')$ soumis à certaines conditions, d'ailleurs assez peu restrictives.

3. *Les oscillations forcées.* — Contrairement à ce qui a lieu pour les osc. stoch., elles peuvent exister dans chacun des intervalles (o, T′) et (T′, T) sans exister pour l'intervalle total (o, T). Tel sera le cas, pour $T' = T/2$, si le point de cote $t = T'$ est centre de symétrie de Γ, deux points symétriques ayant des cotes dont la somme est T, et si, pour chacune des deux moitiés de Γ, il y a des osc. forcées. Dans ce cas, pour l'intervalle total (o, T), ces osc. réapparaissent par un changement de paramètre qui change le poids de chacune des deux moitiés de Γ.

Considérons l'expression obtenue en remplaçant $t_1, \ldots, t_{n-1}$, dans S_n, par tous les nombres compris entre o et T et congrus à τ (mod. $h < T$); soit $\Phi(h)$ sa moyenne quand τ varie de o à h. On a

$$\lim\left[\mu_n - \int_0^\infty e^{-u}\,\Phi\left(\frac{Tu}{n}\right)du\right] = 0 \qquad (n \to \infty),$$

de sorte que les osc. forcées sont liées à celles de $\Phi(h)$, pour h très petit. Elles dépendent des caractères de $f(t)$ et $g(t)$ que l'on peut observer par des observations avec des microscopes de plus en plus puissants qui montrent de mieux en mieux leur *structure fine*. De cette remarque, il est facile de déduire des schémas donnant des exemples des différentes circonstances possibles et de montrer notamment que l'existence ou la non-existence de l'int. stoch., ou d'une int. stoch. généralisée, limite généralisée de S_n, sont indépendantes de la mesure superficielle de Γ, ou, si cette mesure est positive, du fait que Γ remplisse une aire, ou non [2].

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur l'itération des fonctions analytiques.* Note de Mlle **Jacqueline Ferrand**, présentée par M. Élie Cartan.

1. Nous utiliserons les notations et les résultats établis dans une Note précédente [1].

---

[2] Cf. P. Lévy, *American Journal of Mathematics*, **62**, 1940, pp. 487-550, notamment pp. 490-491 et 540-550.

[1] *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 977.

Δ étant un domaine simplement connexe limité par un continu Γ, soit $\zeta_1 = f(\zeta)$ une fonction holomorphe dans Δ telle que si ζ est intérieur à Δ, il en est de même du point ζ_1.

Soit $z = x + iy = \Phi(\zeta)$, $\zeta = \varphi(z)$ la représentation conforme de Δ sur l'intérieur du cercle C d'équation $|z| = 1$.

Posons

$$\zeta_1 = f(\zeta) = f_1(\zeta), \qquad \zeta_n = f(\zeta_{n-1}) = f_n(\zeta),$$
$$z_1 = \mathrm{F}(z) = \Phi\{f[\varphi(z)]\}, \qquad z_n = \mathrm{F}_n(z) = \Phi\{f[\varphi(z_{n-1})]\}.$$

MM. Wolff [2] et Denjoy [3] ont montré que $\mathrm{F}_n(z)$ tend vers un point unique a indépendant de z; donc $f_n(\zeta)$ peut tendre, soit vers un point unique α (ce qui est toujours le cas si a est intérieur à C), soit vers une portion ω du bout premier E de Γ correspondant à a, si a est sur C. M. Denjoy a remarqué que, dans ce dernier cas, si la fonction $\varphi(z)$ a pour limite unique le point α de E lorsque z tend vers a suivant tout chemin situé dans un cercle C_0 intérieur à C et tangent en a à C, $f_n(\zeta)$ tend vers α quel que soit ζ intérieur à Δ. Si l'on fait $k = 0$, dans notre théorème II, on obtient une condition géométrique suffisante pour qu'il en soit ainsi, dans le cas où le bout premier E contient un point accessible π_0 à l'infini. On se ramène au cas présent par deux transformations homographiques convenables sur les variables z et ζ, faisant correspondre, aux points $z = a$ et $\zeta = \alpha$, les points $z' = \infty$, $\zeta' = \infty$.

Exemple. — Les conditions du théorème II seront vérifiées si Δ satisfait aux conditions suivantes :

1° le bout E considéré contient un point accessible α;

2° Δ contient l'une des régions limitées par un cercle Γ_1 passant par α;

3° Δ possède une double infinité de points frontière α_n, α'_n, dans la région limitée à la fois par Γ_1 et par un second cercle Γ_2 tangent au premier en α, s'accumulant en α respectivement dans les deux directions de la tangente commune à ces cercles, et tels que, λ étant une constante, si l'on poser $r_n = |\alpha_n - \alpha|$, $r'_n = |\alpha'_n - \alpha|$,

$$r_n \to 0, \qquad r'_n \to 0,$$
$$|r_{n+1} - r_n| < \lambda r_n^2, \qquad |r'_{n+1} - r'_n| < \lambda r'^2_n.$$

Par une transformation homographique on se ramène à un domaine Δ' contenant le demi-plan $\Delta_1(\xi' > \mathrm{A})$ et possédant des points frontière γ_n, γ'_n dans le demi-plan

---

(2) *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 42.
(3) *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 255.

$\Delta_2(\xi' > B)$, qu'on peut supposer (en les remplaçant au besoin par d'autres) sur la frontière du noyau de Δ', et tels que si $R_n = |\gamma_n|$, $R'_n = |\gamma'_n|$,

$$\operatorname{Arg}\gamma_n \to +\frac{\pi}{2}, \qquad R_n \to \infty, \qquad \operatorname{Arg}\gamma'_n \to -\frac{\pi}{2}, \qquad R'_n \to \infty,$$
$$|R_{n+1} - R_n| < \mu, \qquad |R'_{n+1} - R'_n| < \mu,$$

A, B, μ étant trois constantes.

La coupure q_n sera constituée par deux arcs de cercle $\gamma_n \delta_n$, $\gamma_{n+1} \delta_{n+1}$, de centre O, contenus dans Δ, limités à leurs points de rencontre δ_n, δ_{n+1} avec la demi-droite $\xi' = A$, $\eta' > 0$, et par le segment $\delta_n \delta_{n+1}$ de cette demi-droite. La longueur de cette coupure est bornée. On formerait de même une coupure q'_n joignant γ'_n à γ'_{n+1}.

Remarquons que, d'après notre théorème III, ces conditions entraînent l'existence au point $z = a$ d'une dérivée angulaire pour la fonction $\zeta = \varphi(z)$, donc *a fortiori* la semi-conformité de la représentation en a.

Un cas très particulier est celui où la frontière Γ de Δ est toute entière entre les deux cercles Γ_1 et Γ_2 (ce qui n'exclut pas la possibilité d'un bout premier). On peut donner une démonstration directe de la propriété de la fonction $\varphi(z)$ dans ce cas en utilisant le théorème de Julia-Carathéodory.

2. Supposons seulement que le bout E considéré contienne le point accessible π_0 à l'infini et que la représentation conforme de Δ sur le demi-plan droit $D(x > 0)$ de la variable $z = x + iy$ soit semi-conforme au point $z = \infty$ correspondant au bout E.

Généralisant une propriété démontrée par Wolff ([4]) on peut montrer qu'il existe une dérivée angulaire $\lim f(\zeta)/\zeta = \lambda \geq 1$ lorsque $\zeta \to \infty$ angulairement (c'est-à-dire sur tout chemin intérieur à un secteur angulaire $S_1 : |\operatorname{Arg}\zeta| < \omega - \eta$, $|\zeta| > R_0$, Δ étant supposé contenir le secteur $S_0 : |\operatorname{Arg}\zeta| < \omega$, $|\zeta| > R_0$, quel que soit $\eta > 0$).

3. Sans même supposer la représentation de Δ sur D semi-conforme à l'infini, et sous les seules conditions de notre théorème I, s'il existe une suite particulière $\zeta_n^0 = f_n(\zeta_0)$ s'accumulant à l'infini dans un secteur S_1 (défini comme plus haut) et telle que

$$\underline{\lim}\left|\frac{\zeta_n^0}{\zeta_{n-1}^0}\right| = \lambda > 1$$

alors quel que soit le point ζ intérieur à Δ, la suite $\zeta_n = f_n(\zeta)$ a pour limite unique $\zeta = \infty$.

([4]) *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 500.

En effet il résulte d'abord de notre lemme (1) que les points

$$z_n^0 = F_n(z_0) = \Phi(\zeta_n^0)$$

s'accumulent à l'infini dans un angle $|\operatorname{Arg} z| < \pi/2 - \varepsilon$.

D'autre part, quel que soit $\lambda' < \sqrt{\lambda}$ et comme conséquence du théorème d'Ahlfors, on peut extraire de la suite z_n^0 une suite partielle $z_{n_p}^0$ telle que

$$\underline{\lim} \left| \frac{F(z_{n_p}^0)}{z_{n_p}^0} \right| \geq \lambda' > 1.$$

Il en résulte que la fonction $F(z)$ a une dérivée angulaire supérieure à 1 pour z infini. Nous sommes dans un des cas étudiés par Wolff ([5]) : pour tout point z, $\psi_n = \operatorname{Arg} z_n$ a une limite et la suite $|\operatorname{tang} \psi_n|$ est bornée; z_n tend vers l'infini angulairement, donc, d'après notre théorème I, la suite ζ_n tend vers la limite unique $\zeta = \infty$.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la représentation conforme.*

Note de M. **Arnaud Denjoy**, présentée par M. Paul Montel.

M. J. Wolff, en utilisant l'inégalité de Schwartz (*Proceedings de l'Académie d'Amsterdam,* 33, 1, 1930), a obtenu des résultats remarquables concernant les lignes restant rectifiables dans la représentation conforme. La méthode de M. Wolff conduit à d'autres conséquences qui ne me paraissent pas avoir été signalées.

Une fonction $f(z)$ holomorphe dans le cercle $C(|z| < 1)$ réalise, si elle est univalente (au sens de M. Montel), la représentation conforme de C sur un domaine ouvert D dont la frontière G est un continu.

Il existe sur Γ *un ensemble* E *de longueur* 2π (nous disons encore : une plénitude de Γ) *tel que, si a est dans* E, *et si z tend vers a dans un angle bissecté par le rayon de a et d'ouverture inférieure à* π, $f(z)$ *tend vers une limite finie unique b située sur* G *et* $[f(z) - b]/\sqrt{z - a}$ *tend vers zéro.*

L'intégrale de Cauchy montre que, *dans les mêmes conditions,* $f'(z)\sqrt{z-a}$ *tend vers* 0.

Donc, *si z décrit dans* C *un arc de Jordan atteignant* Γ *en a sous une incidence aiguë, et tel que la tangente à l'arc (za) au point z fait avec le segment rectiligne za un angle inférieur à* $\pi/2 - \varepsilon$ (ε positif indépendant

([5]) *Bulletin de la Soc. Math. de France*, 57, 1929, p. 198, § 3.

de z), *l'arc* (ub) *correspondant dans* D *a une longueur finie et égale à* $o(\sqrt{z-a})$ (notation de Landau).

Par ailleurs, *si* $L(r)$ *est la longueur de la courbe de* D *transformée de la circonférence* $|z| = r < 1$, $L(r)\sqrt{1-r}$ *tend approximativement vers* o *quand* r *tend vers* 1 (r décrit un ensemble de nombres ayant l'épaisseur gauche 1 au point $r = 1$). La démonstration de ces propositions s'applique à des hypothèses plus générales :

Soit $f(z)$ définie dans la couronne circulaire C' ($\rho \leqq |z| < 1$), holomorphe pour $|z| = \rho$, méromorphe à l'intérieur de C'. Supposons que :

1° chaque valeur Z de $f(z)$ étant comptée autant de fois qu'elle est prise par $f(z)$ (en des points de C' distincts ou confondus), l'aire totale de l'ensemble des points Z sur la sphère de Riemann S soit bornée;

2° l'ensemble d'accumulation I des valeurs de $f(z)$ quand $|z|$ tend vers 1 ne coïncide pas avec la totalité du plan des z.

La seconde condition est-elle indépendante de la première? Soit e_q l'ensemble des points de S occupés q fois par $f(z)$ [un point de Γ où f serait méromorphe et prendrait s fois une même valeur c serait décompté dans $q(c)$ un nombre de fois égal à la valeur à une unité près par excès de $s/2$]. Alors l'ensemble $F_q = e_0 + e_1 + \ldots + e_q$ est fermé. Si, pour une valeur de q, F_q contient un point intérieur, la seconde condition est réalisée. Mais, si F_q peut être non dense quel que soit q, la seconde condition n'est pas incluse dans la première. Celle-ci exprime que, si ω_q est l'aire de e_q, la série $\Sigma\, q\omega_q$ converge et $\omega_\infty = 0$.

En vertu de la seconde condition, quitte à remplacer ρ par un nombre plus grand et $f(z)$ par $1/[f(z) - h]$, h étant fini étranger à I, on peut supposer que dans C', $f(z)$ est holomorphe et borné (non nul pour $|z| = \rho$). Dès lors en vertu de la première condition, l'ensemble des valeurs de $f(z)$, décomptées comme il est dit plus haut, couvre une aire totale finie du plan des z.

Dans C', $f(z) = \Sigma a_n z^n (-\infty < n < \infty)$.

Si $z = re^{i\theta}$, la première condition équivaut à $\iint_{C'} |f'^2(z)|\, dr\, d\theta < \infty$.

La même inégalité est vérifiée si l'on retranche de f les termes $a_n z^n$ pour $n < N$, quel que soit N déterminé. Donc $\sum_{n>N} n\,|a_n^2| = \varepsilon(N)$, $\varepsilon(N)$ tendant vers zéro quand N croît. D'ailleurs $|f'(z)| < \sum_{n>N} n\,|a_n|\,r^n + O(1)$ (N invariable, r tendant vers 1). L'inégalité de Schwartz montre que $(1-r)f'(z)$ tend uniformément vers zéro si $|z| = r$ tend vers 1.

D'autre part, si $b_1, b_2, \ldots, b_p$ sont les zéros de f vérifiant $\rho < |b_i| < r$, l'identité

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \log|f(\rho e^{i\theta})|\,d\theta = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \log|f(r e^{i\theta})|\,d\theta + \log|b_1 b_2 \ldots b_p| - p \log r,$$

montre que, $f(z)$ étant borné [seconde condition; et $f(z)$ est non nul pour $|z| = \rho$], l'ensemble des points du cercle $|z| = r$ où $|f(z)| < \varepsilon$ a une mesure infiniment petite avec ε, indépendamment de r (et les b_i vérifient la condition de Blaschke).

Soit $1 - \rho_n = (1-\rho).2^{-n}$ $(n \geq 0)$ et C'_n la couronne $\rho_n \leq r \leq \rho_{n+1}$,

$$\varepsilon_n = \iint_{C'_n} |f'^2(z)|\,dr\,d\theta = \int_0^{2\pi} d\theta \int_{\rho_n}^{\rho_{n+1}} |f'^2(z)|\,dr.$$

La série $\Sigma\varepsilon_n$ converge. On peut trouver η_n tendant vers zéro en décroissant et de façon que $\Sigma(\varepsilon_n/\eta_n)$ converge.

Soient k indépendant de r, α un nombre quelconque compris entre 0 et 2π, $c_k(\alpha)$ la courbe d'équation

$$\theta = \alpha + k(1-r), \qquad z = re^{i\theta} \qquad (\rho \leq r \leq 1);$$

l'extrémité de $c_k(\alpha)$ est le point $a = e^{i\alpha}$ de Γ; son angle avec le rayon du point a est aigu et vaut arc tang$|k|$. Sur la courbe $c_k(\alpha)$ la différentielle de l'arc est $\sqrt{1+k^2r^2}\,dr$. Donc

$$\lambda_{k,n}(\alpha) = \sqrt{1+k^2}\int_{\rho_n}^{\rho_{n+1}} |f'(z)|\,dr$$

excède la longueur de $c_k(\alpha)$ dans la traversée de la couronne C'_n. Mais l'inégalité de Schwartz (voir J. Wolff, *loc. cit.*) donne

$$\int_{\rho_n}^{\rho_{n+1}} |f'^2(z)|\,dr \int_{\rho_n}^{\rho_{n+1}} 1.dr > \left(\int_{\rho_n}^{\rho_{n+1}} |f'(z)|\,dr\right)^2,$$

d'où

$$\int_0^{2\pi} \lambda_{k,n}^2(\alpha)\,d\alpha < \varepsilon_n(1+k^2)(\rho_{n+1}-\rho_n).$$

Donc l'ensemble des α pour lesquels $\lambda_{k,n}(\alpha) > \sqrt{\eta_n}\sqrt{1-\rho_n}$ a une mesure inférieure à $\varepsilon_n(1+k^2)/2\eta_n$. La série $\Sigma(\varepsilon_n/\eta_n)$ étant convergente, l'ensemble E_k des points $a = e^{i\alpha}$ où, à partir d'une certaine valeur de n, soit $N(\alpha) = N$, $\lambda_{k,n} < \sqrt{\eta_n(1-\rho_n)}$, est une plénitude de Γ; $\sum_{n>N} \lambda_{k,n} < 3\sqrt{\eta_N}\sqrt{1-\rho_N}$. La longueur de la transformée de $c_k(\alpha)$ est finie, et si $\rho_n < r < \rho_{n+1}$, l'arc décrit par u et homologue de l'arc za de $c_k(\alpha)$ est fini et inférieur

à $4\sqrt{\eta_n}\sqrt{1-r}$. C'est donc bien $o(\sqrt{z-a})$. La longueur de la courbe (u) étant finie, celle-ci a une extrémité b. *A fortiori* $f(z)-b=o(\sqrt{z-a})$, z décrivant $c_k(\alpha)$.

L'ensemble $E_k . E_{-k}$ est une plénitude de Γ; $f(z)$ tendant vers une limite sur $c_k(\alpha)$ et sur $c_{-k}(\alpha)$, cette limite est la même, soit b. L'intégrale de Cauchy montre que si $|k'|<|k|$, $f'(z)\sqrt{z-a}$ tend vers o entre $c_{k'}(\alpha)$ et $c_{-k'}(\alpha)$.

L'ensemble commun à tous les E_k est une plénitude E de Γ. Les points a de E définissant un même point b forment un ensemble mince, comme nous l'avons montré plus haut, ce fait étant d'ailleurs bien connu. Si nous revenons aux conditions générales (f non bornée), l'ensemble des a, donnant la valeur limite infinie, est de mesure nulle. L'énoncé complet est établi.

En utilisant les courbes $\theta=\alpha\pm(1-r)^m(1/2<m<1)$, ayant un contact d'ordre $-1+1/m$ avec Γ au point a, on trouve que sur une plénitude de Γ, si $|z-a|<(1-r)^m$, $f(z)-b=o[(z-a)^{m-1/2}]$ et $|f'(z)|=o[(z-a)^{m-3/2}]$. Pour $m<1/2$, la limitation $(1-r)f'(z)=o(1)$ uniformément, n'est pas améliorée.

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Le H-théorème et la notion de système isolé.* Note de MM. **André Lichnerowicz** et **Raymond Marrot**, présentée par M. Élie Cartan.

Dans cette Note nous nous proposons d'étudier, du point de vue de la théorie statistique des gaz, la notion de système isolé. Les propositions que nous énonçons résultent essentiellement des propriétés de symétrie présentées par l'équation de Boltzmann. Elles s'étendent par suite, sans difficulté, au cas où la statistique des molécules étudiées est régie par l'équation relativiste proposée par nous ([1]) ou par l'équation quantique de Darwin et Nordheim. Les notations utilisées sont celles de nos travaux précédents ([2]). Nous désignerons par un caractère surligné la valeur moyenne de la quantité correspondante évaluée dans l'espace des vitesses au moyen de la fonction de distribution F.

I. φ désignant une fonction arbitraire, il résulte immédiatement des propriétés de symétrie de l'équation de Boltzmann l'identité

$$(1)\qquad \int_\Omega \varphi\,T(F)\,d\omega=\frac{1}{4}\int_\Sigma\int_\Omega\int_{\Omega_1}(F'F'_1-FF_1)(\varphi+\varphi_1-\varphi'-\varphi'_1)\,|W|\,d\omega\,d\omega_1\,d\sigma.$$

([1]) *Comptes rendus*, **210**, 1940, p. 759.

([2]) *Comptes rendus*, **210**, 1940, p. 391; **211**, 1940, p. 531.

Si l'on adopte pour φ l'une des cinq fonctions $1, \xi, \eta, \zeta, E = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$, l'identité (1) fournit les équations

$$(2) \qquad \frac{\partial \nu}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\xi}}{\partial x} + \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial y} + \frac{\partial \bar{\zeta}}{\partial z} = 0,$$

$$(3) \qquad \frac{\partial \bar{\xi}}{\partial t} + \frac{\partial \overline{\xi^2}}{\partial x} + \frac{\partial \overline{\xi\eta}}{\partial y} + \frac{\partial \overline{\xi\zeta}}{\partial z} = \nu X, \quad \text{etc.}$$

$$(4) \qquad \frac{\partial \bar{E}}{\partial t} + \frac{\partial \overline{E\xi}}{\partial x} + \frac{\partial \overline{E\eta}}{\partial y} + \frac{\partial \overline{E\zeta}}{\partial z} = \bar{\xi} X + \bar{\eta} Y + \bar{\zeta} Z,$$

où $\nu = \int F\, d\omega$ désigne le nombre des molécules par unité de volume, au point considéré. Les équations (2) et (3) sont l'équation de continuité et les équations générales de l'hydrodynamique pour un fluide statistiquement parfait, l'équation (4) est l'équation de transfert de l'énergie et de la chaleur.

Nous supposons dans toute la suite le champ extérieur nul ($X = Y = Z = 0$) et nous introduisons avec Boltzmann la fonction

$$H(x, y, z, t) = \int_\Omega F \log F\, d\omega.$$

En adoptant pour φ la fonction $\log F$ on démontre aisément l'inégalité

$$(5) \qquad \frac{\partial H}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\overline{\log F \xi}) + \frac{\partial}{\partial y}(\overline{\log F \eta}) + \frac{\partial}{\partial z}(\overline{\log F \zeta}) \leqq 0$$

qui joue le rôle d'une inégalité de transfert pour l'entropie.

II. La masse gazeuse étant enfermée dans une enceinte de paroi S, intégrons les équations (2), (3), (4) dans le volume V limité par S, il vient

$$(2') \qquad \frac{\partial}{\partial t}\int \nu\, dV + \text{flux}_S\ \vec{p} = 0,$$

$$(3') \qquad \frac{\partial}{\partial t}\int \bar{\xi}\, dV + \text{flux}_S\ \overrightarrow{\xi p} = 0, \quad \text{etc.},$$

$$(4') \qquad \frac{\partial}{\partial t}\int \bar{E}\, dV + \text{flux}_S\ \overrightarrow{E p} = 0.$$

Ces équations déterminent respectivement la variation du nombre des molécules, de la quantité de mouvement, de l'énergie relatifs à la masse totale du gaz. Si nous opérons de même sur l'inégalité (5), nous obtenons l'inégalité fondamentale

$$(5') \qquad \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} + \text{flux}_S(\overline{\log F \vec{p}}) \leqq 0 \qquad \left(\mathcal{H} = \int H\, dV\right).$$

Définition. — *Un système gazeux sera dit* H-*isolé, s'il est tel que le flux des six vecteurs*

$$\vec{p},\quad \overline{\xi\vec{p}},\quad \overline{\eta\vec{p}},\quad \overline{\zeta\vec{p}},\quad \overline{E\vec{p}},\quad \overline{\log F\vec{p}},$$

à travers la surface S *limitant le système, est nul.* Pour tout système H-isolé, les quantités

$$\int \nu\, dV,\quad \int \overline{\xi}\, dV,\quad \int \overline{\eta}\, dV,\quad \int \overline{\zeta}\, dV,\quad \int \overline{E}\, dV$$

sont des constantes et l'évolution du système dans le temps satisfait au H-théorème

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} \leqq 0.$$

III. *Système physiquement isolé.* — Il est possible de montrer que les conditions aux limites *locales*, telles qu'elles résultent de la théorie cinétique des gaz, entraînent les conditions *globales* pour qu'un système soit H-isolé.

Supposons d'abord le choc d'une molécule sur S parfaitement élastique; la vitesse $\vec{p}$ se transforme alors selon la loi

$$\vec{p}^{*} = \vec{p} - 2\left(\vec{u}\vec{p}\right)\vec{u},$$

où $\vec{u}$ désigne le vecteur unitaire de la normale à S orientée vers l'extérieur. La fonction F satisfait en chaque point de S, à la relation

$$\text{(6)}\qquad F\left(\vec{p}^{*}\right) = F\left(\vec{p}\right).$$

On peut montrer que (6) entraîne la nullité du flux des vecteurs $\vec{p}$, $\overline{E\vec{p}}$, $\overline{\log F\vec{p}}$ à travers chaque élément de surface de S et par suite la conservation du nombre des molécules et de l'énergie, ainsi que le H-théorème. Pour la quantité de mouvement, il n'en est évidemment pas ainsi et il convient de tenir compte de la rigidité de la paroi.

Plus généralement, désignons par $P\left(\vec{p}, \vec{p}_1\right)$ la probabilité pour qu'une molécule, venant frapper S avec la vitesse $\vec{p}$, la quitte avec la vitesse $\vec{p}_1$. La fonction F satisfait alors sur S à l'équation intégrale linéaire ([3])

$$\text{(7)}\qquad \vec{u}\vec{p}_1 F\left(\vec{p}_1\right) + \int_{\vec{u}\vec{p}>0} P\left(\vec{p}, \vec{p}_1\right)\left(\vec{u}\vec{p}\right) F\left(\vec{p}\right) d\omega = 0.$$

([3]) Cf. Carleman, *Arkiv för Mat.*, 23 A, 1933, n° 22.

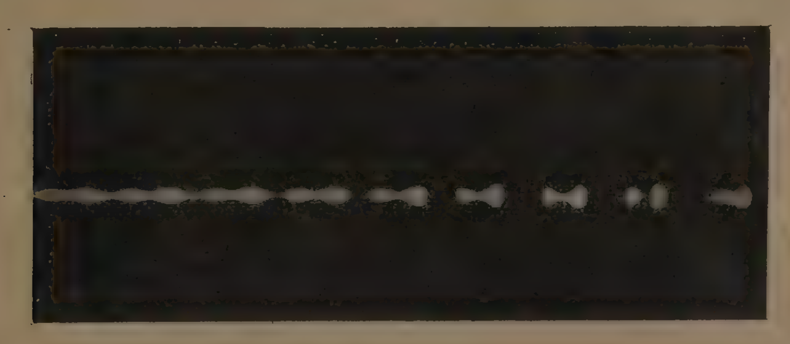
Les résultats énoncés pour (6) s'étendent à (7) pourvu que le noyau P satisfasse aux conditions

$$\int_{u\vec{p}_1<0} P(\vec{p}, \vec{p}_1) E_1 d\omega_1 = E, \qquad \int_{u\vec{p}_1<0} P(\vec{p}, \vec{p}_1) \log F_1 d\omega_1 = \log F,$$

qui traduisent des propriétés de non-absorption de la paroi.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur le caractère de relaxation d'une vibration des jets.* Note de M. **Guy Littaye**, présentée par M. Henri Villat.

Lord Rayleigh [1] a établi qu'un cylindre liquide de diamètre d est stable ou instable selon que sa longueur est inférieure ou supérieure à πd. L'instabilité est maximum pour une longueur égale à $4,5\,d$. Lord Rayleigh a pu expliquer ainsi les expériences de Savart [2]. Dans ces expériences un jet liquide de vitesse v et de diamètre d, issu d'un orifice soustrait à toute autre vibration que celle produite par le choc des gouttes sur le sol, rend un son de hauteur bien définie, de fréquence $n_0 = v : 4,5\,d$; cette fréquence correspond à la division de la veine liquide en tronçons de longueur $4,5\,d$. De même un son de fréquence n, produit au voisinage de l'orifice, impose à ce dernier des vibrations forcées, ce qui régularise la



Diamètre de l'orifice $2^{mm},03$. Vitesse du jet 9,8 m : s.
Les longueurs l et πd ont pour valeurs respectives $4^{mm},9$ et $5^{mm},1$.
La séparation d'une des gouttes en deux est purement accidentelle.

formation des gouttes; ce phénomène ne se produit que si l'intervalle $n : n_0$ est inférieur à 1,5 et la valeur limite $n_1 = 1,5\,n_0$ correspond à la division de la veine en tronçons de longueur πd.

---

(1) *Proc. London Math. Soc.*, 10, 1879, p. 4.
(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 53, 1833, p. 337.

Nous nous sommes proposé de voir si une vibration de fréquence supérieure à n_1 était encore capable de provoquer la résolution capillaire du jet. A cet effet nous avons utilisé la méthode optique précédemment décrite ([3]). A cette fin la veine liquide jaillit d'un orifice en paroi mince qui effectue des vibrations forcées de très faible amplitude et de fréquence 2000.

Nous avons utilisé deux orifices de diamètres respectifs $0^{mm},97$ et $2^{mm},03$ aux vitesses comprises entre 2 et 16 m : s. Le diamètre de la veine liquide issue de ces orifices ayant été déterminé préalablement pour diverses vitesses ([4]), une mesure de débit effectuée par pesée permet de calculer la vitesse du jet. Le jet est horizontal de façon à conserver la même vitesse sur une grande longueur.

Nous avons obtenu les résultats suivants. Des renflements très peu accentués et distants de $l = v : 2000$ apparaissent dès l'orifice. Aux vitesses suffisamment élevées pour lesquelles cet intervalle est supérieur à πd, ces renflements s'accentuent à mesure que le jet progresse et finissent par former des gouttes isolées. Aux vitesses plus faibles, pour lesquelles l'intervalle l est inférieur à πd, certains des renflements s'accentuent en s'éloignant de l'orifice, tandis que les autres disparaissent progressivement ([5]). Les renflements qui se transforment en gouttes isolées sont encore équidistants et *l'intervalle qui les sépare est le multiple entier de l immédiatement supérieur à* πd ([6]). Nous avons obtenu ainsi les multiples 2 et 3. Aux vitesses plus faibles encore, les étranglements primitifs disparaissent tous à mesure que le jet progresse et la vibration de l'orifice est sans influence sur la formation des gouttes.

([3]) G. Littaye, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1705. Cette méthode permet de déceler la striction du jet et de déterminer de façon précise la position des renflements alors que la différence entre le diamètre d'un renflement et celui d'un étranglement ne dépasse pas quelques microns. Elle permet aussi d'évaluer la différence entre ces deux diamètres et donc de suivre l'évolution de la striction tout le long du jet.

([4]) G. Littaye, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 386.

([5]) Cette disparition se fait de deux façons différentes : ou bien le renflement diminue d'importance en progressant à la même vitesse que le jet, ou bien il rejoint un renflement voisin avec lequel il vient se fondre.

([6]) Lorsque l'intervalle l est de peu inférieur à πd, tous les renflements peuvent s'accuser jusqu'à la résolution du jet; à cet instant deux renflements consécutifs se réunissent pour former une seule goutte au lieu de se séparer en deux gouttes distinctes.

Ainsi une vibration de l'orifice de fréquence n supérieure à la fréquence limite n_1 de Lord Rayleigh est encore capable de régulariser la résolution capillaire du jet. La fréquence de la vibration du jet est alors le sous-multiple de n immédiatement inférieur à n_1. Cette propriété met en évidence le caractère de relaxation du phénomène.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur le mouvement des lignes de discontinuité de vitesse dans un liquide.* Note de M. **Marcel Godefroy**, présentée par M. Henri Villat.

Le mouvement d'un fluide parfait incompressible dans un plan illimité est caractérisé, lorsque le champ de vitesse est nul à l'infini et discontinu le long d'une courbe (C) homéomorphe à un segment de droite, par une relation de la forme

$$(1)\qquad w(z)=\frac{1}{2\pi i}\int_{-1}^{+1}\frac{R(\sigma)\,d\sigma}{z-\zeta(\sigma)},$$

dans laquelle w est la vitesse complexe. Le point $\zeta=\xi+i\eta$ décrit (C) lorsque σ réel varie de -1 à $+1$. $R(\sigma)$ est réelle pour $-1\leqq\sigma\leqq+1$.

I. Par hypothèse, lorsque z tend vers un point $\zeta(\sigma)$ de la coupure sans la traverser, $w(z)$ admet, suivant le côté atteint sur (C), soit la valeur limite $w_1(\sigma)$, soit la valeur limite $w_2(\sigma)$. Si (C) est à paratingent incomplet partout et si les $\xi(\sigma)$ et $\eta(\sigma)$ sont à variation bornée, $w_1(\sigma)$ et $w_2(\sigma)$ étant continues pour $-1\leqq\sigma\leqq+1$, (C) admet une tangente unique à variation continue, sur tout intervalle le long duquel $w_1\neq w_2$. $R(\sigma)$ est continue sur l'intervalle -1, $+1$ et nulle à ses extrémités.

II. Le problème du mouvement ultérieur du fluide consiste à trouver deux fonctions $\zeta(\sigma|t)$ et $R(\sigma|t)$ réduites à des $\zeta(\sigma)$ et $R(\sigma)$ données pour $t=0$, et telles que, pour un champ de vitesse donné par

$$(2)\qquad w(z|t)=\frac{1}{2\pi i}\int_{-1}^{+1}\frac{R(\sigma|t)}{z-\zeta(\sigma|t)}\,d\sigma,$$

la pression ne subisse pas de discontinuité au passage de la coupure. Le paramétrage étant soumis à la condition

$$(3)\qquad \frac{\partial}{\partial t}[\zeta(\sigma|t)]=\frac{1}{2}(w_1+w_2)^*$$

(ce qui est toujours réalisable), je démontre que si ζ, R, ζ'_σ, ζ'_t, R'_t (mais

non pas nécessairement R'_σ) sont continues pour $-1 \leqq \sigma \leqq +1$, R est indépendant de t.

III. Supposant que $\zeta(\sigma)$ soit non seulement définie pour $-1 \leqq \sigma$ réel $\leqq +1$, mais holomorphe à l'intérieur d'un domaine D_ρ lieu des points situés à une distance ρ du segment rectiligne $(-1, +1)$, je démontre que, si la fonction égale à $(w_1 + w_2)^*$ pour $-1 \leqq \sigma$ réel $\leqq +1$ est holomorphe à l'intérieur de D_ρ, la seule forme possible de $R(\sigma)$ est $\Phi(\sigma)\sqrt{1-\sigma^2}$, $\Phi(\sigma)$ étant holomorphe à l'intérieur de D_ρ. En dehors de ce cas, on ne peut trouver, pour t suffisamment petit, une fonction $\zeta(\sigma/t)$ holomorphe relativement à σ à l'intérieur de D_ρ ainsi que sa dérivée par rapport à t, soumise à (3) pour $-1 \leqq \sigma$ réel $\leqq +1$ et réduite à $\zeta(\sigma)$ pour $t = 0$.

IV. La fonction $\sigma(\lambda)$ étant holomorphe à l'intérieur du cercle unité et assurant la représentation conforme de celui-ci sur D_ρ de telle sorte que pour $-1 \leqq \sigma$ réel $\leqq +1$ on ait $\lambda_1 \leqq \lambda$ réel $\leqq \lambda_2$ et inversement, il existe une fonction $H(\lambda)$ holomorphe à l'intérieur du cercle unité et vérifiant

$$H(\lambda)\sqrt{-(\lambda-\lambda_1)(\lambda-\lambda_2)} = \Phi(\sigma)\frac{d\sigma}{d\lambda}\sqrt{1-\sigma^2(\lambda)}. \tag{4}$$

Si $\zeta(\lambda t)$ ne prend pas plus d'une fois sur D_ρ (pour t fixe) chacune de ses valeurs, à tout point λ intérieur au cercle unité correspond, biunivoquement, un point $z = \zeta[\sigma(\lambda), t]$ du voisinage de (C). La vitesse en z est donnée, en fonction de λ, par

$$w(z) = \frac{1}{2\pi i}\int_{-1}^{+1} \frac{H(\lambda')\sqrt{-(\lambda'-\lambda_1)(\lambda'-\lambda_2)}}{\zeta[\sigma(\lambda), t] - \zeta[\sigma(\lambda'), t]}\, d\lambda'. \tag{5}$$

J'en déduis la relation

$$w_1 + w_2 = \frac{1}{2\pi i}\int_\Gamma \frac{H(\lambda')\sqrt{-(\lambda'-\lambda_1)(\lambda'-\lambda_2)}}{\zeta[\sigma(\lambda), t] - \zeta[\sigma(\lambda'), t]}\, d\lambda', \tag{6}$$

Γ étant une circonférence variable de centre O et de rayon < 1 parcourue dans le sens direct, contenant intérieurement les points fixes λ_1 et λ_2 et le point mobile λ.

Le problème du mouvement ultérieur se trouve ainsi ramené (avec nos hypothèses) à la recherche d'une fonction $\zeta(\lambda)$ holomorphe, pour t fixe, à l'intérieur du cercle unité et prenant une seule fois, sur celui-ci, chacune de ses valeurs, réduite à une $\zeta(\lambda)$ donnée pour $t = 0$ et soumise, lorsque $\lambda_1 \leqq \lambda$ réel $\leqq \lambda_2$ à une équation intégro-différentielle de la forme

$$\left[\frac{\partial}{\partial t}\zeta(\lambda | t)\right]^* = \frac{1}{4\pi i}\int_\Gamma \frac{H(\lambda')\sqrt{-(\lambda'-\lambda_1)(\lambda'-\lambda_2)}}{\zeta(\lambda | t - \zeta(\lambda' | t)}\, d\lambda'. \tag{7}$$

ÉLECTRICITÉ. — *Influence de l'ionisation du milieu sur le retard ou l'apparition de l'étincelle dans un éclateur et l'application de la tension aux électrodes.* Note de M. **Gabriel Moulinier**, présentée par M. Aimé Cotton.

Lorsqu'on applique une tension électrique suffisante à un éclateur, celui-ci s'amorce avec un certain retard; il s'écoule un certain temps pendant lequel l'étincelle n'éclate pas, quoique l'éclateur soit soumis à la tension explosive.

Les conditions physiques et la nature du milieu ambiant influent sur le retard, particulièrement l'ionisation du milieu.

Pour des ondes à front raide, et pour une ionisation donnée du milieu, les retards sont soumis à des fluctuations qui suivent la loi des probabilités de Gauss.

Les fluctuations du retard diminuent quand l'ionisation augmente. Ainsi j'ait rouvé que, dans des conditions expérimentales par ailleurs identiques :

1° la probabilité 0,5 d'avoir un retard de 12.10^{-8} s sans ionisation provoquée du milieu;

2° la probabilité 0,5 d'avoir un retard de 9.10^{-8} pour une ionisation provoquée par 2,20 millicuries de radon;

3° la probabilité 0,5 d'avoir un retard de 3.10^{-8} s pour une ionisation provoquée par 2,64 millicuries de radon; cela pour un montage apériodique donnant des impulsions électriques à front raide.

Le dispositif expérimental était celui qu'avait réalisé M. Pauthenier pour résoudre le problème des retards absolus. La méthode de M. Moulinier permet d'assurer avec plus de précision le bref intervalle de temps entre les deux étincelles utilisées.

PHYSIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Méthode électrique permettant l'évaluation statistique des diamètres de gouttelettes de brouillard.* Note de MM. **Marcel Pauthenier** et **Edmond Brun**, présentée par M. Aimé Cotton.

La détermination du diamètre des gouttes de brouillard ou de nuages a fait l'objet de nombreux travaux, mais les procédés jusqu'ici employés paraissent ou trop particuliers ou incorrects. L'insuffisance de la technique

des mesures est manifestée par le manque de concordance des diverses courbes de répartition des gouttes en fonction de leur diamètre.

L'un des procédés de mesure les plus simples est le suivant : une goutte d'un liquide non miscible à l'eau (huile de paraffine, par exemple) est placée sur une lamelle; elle est exposée, dans un brouillard, face au vent; des gouttelettes d'eau rencontrent l'huile; un certain nombre de ces gouttelettes pénètrent dans l'huile en y conservant leur forme sphérique; on peut alors les compter au microscope et mesurer leur diamètre.

L'objection la plus grave que l'on puisse faire à cette méthode est la suivante : toutes les gouttelettes qui arrivent près de la surface de l'huile ne sauraient pénétrer dans le liquide; un véritable triage s'effectue au voisinage de cette surface : les gouttes les plus fines suivent aisément les filets d'air; les grosses gouttes, en raison de leur inertie plus grande, pénètrent plus facilement dans l'huile. La statistique est faussée d'une manière qu'on ne saurait quantitativement prévoir, l'action mécanique du vent étant très irrégulière. L'un de nous [1] a constaté que, dans le cas de poussières fines entraînées par un courant d'air, ce mode de prélèvement conduit à des erreurs considérables.

Pour obliger toutes les gouttelettes d'eau contenues dans un certain volume à pénétrer dans l'huile, nous avons remplacé l'action du vent par celle d'un champ électrique ionisé. L'utilisation d'un tel champ nous avait déjà permis de projeter les gouttelettes d'eau d'un nuage sur un écran afin de les dénombrer [2]. La substitution de l'huile au papier n'a pu se faire aisément du fait que l'huile est un excellent isolant électrique. Sans entrer dans le détail des divers essais, nous nous bornons, dans ce qui suit, à décrire l'appareil qui nous paraît le mieux convenir.

Un fil de $0^{mm},2$ de diamètre et de 20^{cm} de long est tendu par un ressort suivant l'axe d'un tube horizontal de bakélite de 4^{cm} de diamètre. Une ouverture rectangulaire (3×2^{cm}) est prévue à la partie inférieure du tube; dans cette ouverture, peut pénétrer, sans toucher le tube, une petite cuve rectangulaire ($28 \times 17 \times 5^{mm}$) creusée dans un bloc de plexiglass. C'est dans cette cuve que se trouve placée, sur une hauteur de 1^{mm} environ, l'huile de paraffine destinée à recueillir les gouttelettes d'eau. Sur le fond de la cuve se trouvent tendus des fils métalliques reliés au sol. Au niveau du bord supérieur de la cuve est fixé un fil intermédiaire jouant

---

(1) M. Pauthenier et Mme Moreau-Hanot, *Journ. de Physique*, 6, 1935, p. 257.

(2) Marcel Pauthenier et Edmond Brun, *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 295.

le rôle de *grille* et porté, en cours de fonctionnement, au potentiel de — 2000 volts; le fil axial est alors lui-même porté au potentiel de — 14000 volts. Si le fil *grille* est supprimé, l'ionisation n'est plus régulière : l'huile est agitée de remous mettant à nu, par intermittences, les fils qui tapissent le fond de la cuve; le courant d'ionisation n'existe qu'au moment où les fils sont découverts. Si, d'autre part, les fils du fond de cuve sont supprimés, les gouttelettes d'eau chargées ne sont plus aussi sûrement conduites à l'intérieur de l'huile, le champ électrique étant pratiquement nul au delà du fil grille. Il faut donc bien utiliser trois électrodes : le fil axial émetteur d'ions; le fil intermédiaire, jouant le rôle de *grille* et recevant les ions gazeux; les fils du fond qui jouent le rôle de plaque et permettent l'entraînement des gouttes dans l'huile (les gouttelettes d'eau électrisées ayant une masse beaucoup plus grande que les ions ne sont pratiquement pas arrêtées par le fil grille qui recueille au contraire la presque totalité des ions).

Ce dispositif a été vérifié à l'aide de brouillards artificiels produits, dans une grande caisse de 1^{m} de côté, soit par pulvérisation, soit, mieux, par condensation de vapeur d'eau. Par aspiration dans la caisse, le tube de bakélite est rempli de brouillard. Pendant deux ou trois secondes, les deux fils sont portés à leurs potentiels respectifs et les goutelettes d'eau sont ainsi précipitées dans la cuve à huile. On peut les y observer directement à l'aide d'un microscope à faible grossissement. Pour les mesurer avec une précision meilleure, on prélève une goutte d'huile avec une large pipette; on la porte sur une lame paraffinée (pour éviter l'étalement des gouttelettes d'eau) et l'on recouvre d'une lamelle.

Signalons ici une difficulté : les gouttelettes d'eau en suspension dans l'huile diminuent de volume par dissolution : il semble que la loi de variation du rayon a en fonction du temps t soit de la forme de $da^2/dt=$const., de sorte que les gouttes les plus fines sont celles qui se résorbent le plus vite. Pour rendre possible une observation d'assez longue durée, il faut, par agitation, faire une émulsion d'eau dans l'huile, saturer l'huile à chaud en chauffant cette émulsion, puis, après refroidissement, centrifuger pour éliminer toutes les gouttelettes d'eau. Malgré ce processus, il faut encore que les mesures des diamètres se fassent dans un temps inférieur à 10 minutes.

Des courbes statistiques ont été tracées par nos collaborateurs MM. Demon et Ximénès, pour divers brouillards obtenus par condensation. Elles ont permis de montrer que le diamètre des gouttes augmente

avec la durée de suspension des brouillards. Il est ainsi possible d'obtenir des brouillards pour lesquels le diamètre moyen des gouttelettes varie de 2 à 10^{μ}.

Remarque à propos de la Note précédente de MM. Pauthenier et Brun, par M. **Aimé Cotton**.

MM. Pauthenier et Brun indiquent que dans leur dispositif le fil intermédiaire joue le rôle de *grille*. En ce qui concerne les ions *gazeux*, ce fil n'a pas un rôle accélérateur, il les arrête au contraire.

Je voudrais signaler à cette occasion que, dans une Communication à la 5ᵉ Section du Comité de la *Société française des Électriciens*, le 27 février 1940 (Communication résumée dans une Note qui s'est perdue au cours des événements qui ont suivi), M. P. Toulon a décrit des expériences où une *pointe* électrisée, de préférence négativement, à quelques milliers de volts envoie, dans l'air, des ions qui traversent une grille à fines mailles, et qui sont accélérés par un champ auxiliaire : on a constitué une sorte de triode sans que le vide soit nécessaire, et l'on peut réaliser de même toute une série de modèles de lampes qui, dans des cas particuliers, présentent certains avantages.

SPECTROSCOPIE. — *Sur les fréquences fondamentales du radical* NO^2. Note de MM. **Jean-Paul Mathieu** et **Daniel Massignon**, présentée par M. Aimé Cotton.

Le groupe NO^2 des nitrates organiques $RONO^2$, des dérivés nitrés aliphatiques RNO^2 et aromatiques $ArNO^2$ est lié au reste de la molécule par l'atome d'azote, ainsi que le montrent les propriétés chimiques de ces composés. De plus, l'étude de leur moment électrique et de leur action diffusante sur les rayons X et les électrons conduit à penser que le groupe NO^2 possède une configuration angulaire symétrique. Supposant ce groupe libre, on trouve qu'il lui correspond 3 modes fondamentaux d'oscillation, ν_1, ν_2, ν_3, tous trois actifs en absorption infrarouge et en diffusion Raman (où ils doivent donner 2 bandes polarisées et une dépolarisée).

On s'accorde pour situer la bande dépolarisée ν_3 vers 1560 (RNO^2) 1525 ($ArNO^2$) ou 1640 ($RONO^2$), la bande polarisée ν_1 vers 1380 (RNO^2)

1345 ($ArNO^2$) ou 1280 ($RONO^2$). Par contre, malgré une étude étendue du spectre Raman, Dadieu, Jele et Kohlrausch (1) n'ont pu déterminer avec certitude la fréquence polarisée ν_2; ils hésitent à la situer vers 480 cm⁻¹ ou vers 600 cm⁻¹. Or il n'existe pas dans le spectre des nitrates de bandes vers 480 cm⁻¹ ; celles que l'on rencontre (rarement, du reste) dans le spectre des dérivés nitrés sont presque toujours dépolarisées et ont un aspect très variable. Dans tous les spectres des molécules nitrées on

	ν_2.			ν_1.		ν_3.	
	$\Delta\nu_{IR}$.	$\Delta\nu_R$.	ρ.	$\Delta\nu_R$.	ρ.	$\Delta\nu_R$.	ρ.
CH^3NO^2	908	917	0,10	1403	0,40	1561	0,87
$C^2H^5NO^2$	862	878	0,26	1398	0,44	1561	0,90
$C^3H^7NO^2$	888	873	0,20	1379	0,31	1553	0,91
CCl^3NO^2	851	844	0,20	1315	0,52	1610	0,95
CBr^3NO^2	–	837	0,26	1304	0,28	1581	0,84
$CH^3CHClNO^2$	–	866	0,28	1388	0,42	1569	0,72
$CH^3CHBrNO^2$	–	865	0,15	1384	0,23	1563	0,56
$HONO^2$	–	920	0,1	1296	0,36	1671	D
CH^3ONO^2	858	865	0,26	1291	0,35	1644	0,82
$C^2H^5ONO^2$	860	861	0,25	1283	0,40	1634	0,90
$C^3H^7ONO^2$	857	859	P	1280	0,47	1632	D
$C^4H^9ONO^2$	862	860	P	1281	0,27	1637	D
$C^6H^5NO^2$	850	850	0,25	1342	0,26	1530	D
$CH^3C^6H^4NO^2$ *o*	858	854	0,35	1342	0,64	1519	D
$CH^3C^6H^4NO^2$ *m*	885	–	–	1341	0,6	1523	D
$CH^3C^6H^4NO^2$ *p*	842	860	–	1342	–	1519	–
$ClC^6H^4NO^2$ *o*	848	852	0,27	1348	0,6	1530	D
$ClC^6H^4NO^2$ *m*	883	–	–	1345	–	1530	–
$ClC^6H^4NO^2$ *p*	842	856	–	1341	–	1530	–
$BrC^6H^4NO^2$ *o*	854	858	–	1348	–	1533	–
$BrC^6H^4NO^2$ *m*	870	856	–	1345	–	1528	–
$BrC^6H^4NO^2$ *p*	842	855	–	1347	–	1524	–
$OHC^6H^4NO^2$ *p*	846	863	0,2	1334	0,6	–	–
Ion NO^{2-}	–	813	0,24	1331	0,43	1240	D

Les fréquences Raman $\Delta\nu_R$ proviennent, soit de mesures personnelles (ainsi que les valeurs du facteur de dépolarisation ρ), soit de données antérieures. Les fréquences infrarouges $\Delta\nu_{IR}$ proviennent, soit de mesures déjà publiées par M. Lecomte, soit de mesures nouvelles que nous avons pu faire grâce à lui.

(1) *Wien. Ber.*, Kl. II*a*, 140, 1931, p. 293.

observe bien des bandes polarisées entre 600 et 700 cm^{-1}, mais elles sont souvent absentes du spectre des dérivés nitrés aromatiques; et, dans celui des dérivés nitrés aliphatiques et des nitrates (ainsi que dans celui des nitrites organiques où elle existe aussi), elle s'explique comme fréquence de vibration du groupe NO^2, ONO^2 ou ONO par rapport au reste de la molécule [2].

Au contraire, on trouve dans les spectres Raman et infrarouge de toutes les molécules nitrées, au voisinage de 860 cm^{-1}, une bande intense, fine, fortement polarisée, d'aspect invariable, dont la fréquence varie entre des limites rapprochées pour un type donné de molécule (comme le montre le tableau ci-dessus). Nous l'attribuerons à la fréquence ν_2.

Une telle attribution n'est pas complètement sans précédent : Sutherland [3] a attribué la bande 835 cm^{-1} de la molécule de N^2O^4 à une vibration homologue; de même, Langseth et Walles [4] admettent que $\nu_2 = 813$ pour l'ion NO^{2-}.

L'observation de cette deuxième bande polarisée confirme donc la structure angulaire symétrique du groupe NO^2. Si l'on essaie de calculer les constantes de force et l'angle $\widehat{ONO}$ de ce groupe supposé isolé on trouve, tant dans l'hypothèse des forces de valence que dans l'hypothèse des forces centrales, des valeurs imaginaires. Mais, en vérité, les structures électroniques de l'ion NO^{2-} ou de la molécule NO^2 ne sont pas celles du radical $-NO^2$, comme le montrent les différences si nettes des moments électriques et des propriétés magnétiques.

On doit plutôt essayer de tenir compte de la liaison du radical, au moins schématiquement, en représentant les molécules nitrées les plus simples par XNO^2 (molécule en Y, de symétrie C_{2v}); un tel modèle possède 5 fréquences fondamentales planes. Nous avons effectué les calculs dans l'hypothèse des forces de valence, à l'aide des formules données par Kohlrausch [5], pour les molécules $HO—NO^2$ et $H^3C—NO^2$

Pour NO^3H, l'expérience donne

$\Delta\nu$.......	1290 (P)	920 (P)	675 (P)	1671 (D)	605 (D)

En prenant $m_1 = 17$, $m_2 = 16$, $M = 14$, $s_{N-OH} = 1,36$ Å, $s_{N-O} = 1,21$ Å, et en posant

(2) Cette étude nous conduit donc à modifier l'interprétation des spectres de dérivés nitrés donnée dans des Notes précédentes (*Comptes rendus*, **211**, 1940, p. 323 et 783). Les conclusions relatives à la tautomérie ne sont toutefois pas changées.

(3) *Proc. Roy. Soc.*, A, **141**, 1934, 342.

(4) *Zeits. physik. Chemie*, B, **27**, 1934, 209.

(5) *Der Smekal-Raman Effekt*, II, 1937, p. 68.

$\widehat{ONO}=140^\circ$, $f_{N-OH}=4,6.10^5$, $f_{N-O}=7,85.10^5$, $d_2=1,12.10^5$, $d_1\doteq 0,84.10^5$ dynes-cm, on trouve

$\Delta\nu$..........	1340	885	655	1670	605

Pour CH^3NO^2, l'expérience donne

$\Delta\nu$.......	1403 (P)	917 (P)	657 (P)	1561 (D)	608 (D)

En prenant $m_1=15$, $m_2=16$, $M=14$, $s_{N-CH^3}=1,46$ Å, $s_{N-O}=1,21$ Å, et en posant $\widehat{ONO}=130^\circ$, $f_{N-CH^3}=4,6.10^5$, $f_{N-O}=7,1.10^5$, $d_1=1,15.10^5$, $d_2=1,00.10^5$ dynes-cm, on trouve

$\Delta\nu$..........	1410	915	635	1560	610

La valeur 130-140° de l'angle $\widehat{ONO}$ est en bon accord avec les données de la diffraction des électrons. Les valeurs de la constante de rappel entre les atomes d'oxygène et d'azote du groupe NO^2 correspondant à une liaison de valence par trois électrons.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Un dispositif pour l'étude au compteur de Geiger des faibles radioactivités.* Note [1] de M. **André Berthelot**, transmise par M. Paul Langevin.

La limite inférieure de la radioactivité décelable à l'aide d'un compteur de Geiger est déterminée par ce que l'on désigne communément sous le nom de *mouvement propre* du compteur. Il faut entendre par là le nombre de chocs par minute donné par le compteur en l'absence de toute préparation radioactive à son voisinage. Ces chocs sont de trois catégories :

1° Ceux dus à la radioactivité de l'atmosphère, des murs des locaux où l'on travaille, et, dans les laboratoires, aux sources radioactives qui peuvent y être déposées. Il s'agit ici de décharges dues aux électrons secondaires produits dans les parois ou dans le gaz des compteurs par des rayons γ. On atténue cet effet en entourant le compteur d'une épaisseur de plomb suffisante.

2° Ceux dus au compteur lui-même : impuretés radioactives des parois ou du gaz, décharges spontanées dues à des poussières.

3° Ceux qui proviennent du rayonnement cosmique. Les rayons cosmiques mous sont absorbés dans les écrans de plomb, mais les rayons

(1) Séance du 16 juin 1941.

durs forment un fond tel qu'on ne peut espérer déceler avec certitude une activité qui soit d'un ordre de grandeur très inférieur.

Nous avons réalisé un montage destiné à faire disparaître les impulsions qui, dans un compteur, proviennent du rayonnement cosmique. Pour cela nous avons construit un compteur auxiliaire présentant les caractéristiques suivantes. Au lieu d'être cylindrique, l'espace sensible est constitué par l'intervalle séparant deux cylindres coaxiaux ayant respectivement 4 et 8^{cm} de diamètre et dans l'intervalle desquels sont tendus huit fils régulièrement espacés. La longueur de ce compteur est 20^{cm}. Les deux cylindres sont réunis entre eux et constituent la cathode, tandis que les huit fils également réunis constituent l'anode. Le compteur a été rempli d'un mélange air-alcool sous les pressions partielles respectives de 5 et 1^{cm} de Hg. Le palier est de 50 volts.

Le compteur effectif est placé au centre de ce compteur auxiliaire et la source à mesurer auprès de lui. Tout rayonnement cosmique ionisant traversant le compteur central traverse également le compteur périphérique. Il suffit alors de bloquer le premier pendant chaque choc du second pour que ne soient enregistrées que les impulsions propres au compteur intérieur. En d'autres termes, sera enregistrée toute particule traversant seulement le compteur intérieur, tandis que toute particule traversant simultanément les deux compteurs ou seulement le compteur extérieur ne le sera pas. Pour que les rayons β de la source ne puissent traverser les deux compteurs, la paroi intérieure du compteur extérieur ($1^{mm},5$ d'aluminium) a été doublée par $2^{mm},5$ de Cu, ce qui protège en même temps le compteur intérieur de la radioactivité qui existe toujours un peu dans les briques de plomb qui entourent l'ensemble.

Chacun des deux compteurs est utilisé sur un montage dérivé de celui de Neher et Harper [1] modifié par Maze [2]. Le compteur débite sur une faible résistance ($4\,M\Omega$) et l'impulsion amplifiée par une première lampe L_1 polarisée à son point de fermeture, actionne une seconde lampe L_2 dont l'espace filament-plaque est en parallèle sur le compteur et le court-circuite au moment de la décharge.

Le système de blocage utilisé dérive du montage classique de coïncidences de Rossi [3]. Une précaution importante est cependant à prendre.

---

(1) *Phys. Rev.*, **49**, 1936, p. 940.

(2) *Journ. de Physique*, **9**, IV, 1938, p. 162.

(3) GORODETSKY, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 1987.

Les compteurs étant très dissemblables, les chocs correspondant à un même rayon ne sont pas rigoureusement simultanés et le fonctionnement du blocage risque d'être imparfait si l'on ne prend pas la précaution d'avoir un choc bloqueur commençant avant et se terminant après le choc bloqué. L'intérêt des montages du genre Maze, qui fonctionnent comme des multivibrateurs, est de donner des chocs ayant toujours la même forme, et le problème est alors relativement facile à résoudre.

En ce qui concerne le compteur central, on attaque une troisième lampe ayant, dans sa grille, une self mignonnette de 1500 spires, ce qui permet, comme l'a indiqué Maze [2], d'obtenir un choc de très courte durée (environ 10^{-5} sec), mais au lieu de lui transmettre la variation de tension du fil du compteur on lui transmet celle qui se produit à la plaque de la lampe L_1. Il en résulte que le choc négatif obtenu est en retard d'environ 10^{-4} sec sur l'impulsion initiale du compteur.

En ce qui concerne le compteur extérieur, une liaison résistance-capacité transmet sur la grille de la troisième lampe L'_3 la variation de tension du fil du compteur, ce qui donne un choc négatif durant environ 2.10^{-4} sec dont le début est synchrone avec l'impulsion initiale du compteur. Le choc bloqueur commence donc 10^{-4} sec avant et se termine 10^{-4} sec après le choc bloqué, ce qui est largement suffisant.

Le montage ainsi réalisé nous a donné les résultats suivants : le compteur central est un compteur à paroi mince en aluminium du modèle couramment en usage au Laboratoire de Chimie Nucléaire du Collège de France et qui donne, sans protection spéciale, un mouvement propre de 7 chocs par minute. En l'entourant de 10^{cm} de plomb, ce nombre s'abaisse à 4,3 par minute. L'introduction du dispositif de blocage fait tomber ce nombre à 0,80 par minute, soit environ 5 fois moins. Pour évaluer le gain apporté par le montage, rappelons qu'une radioactivité donnant k chocs par minute sera décelable si le mouvement propre par minute est connu avec une précision supérieure à k. S'il est égal à m et si la mesure a duré t minutes, cette précision est de l'ordre de $\sqrt{m/t}$. En divisant m par 5, nous obtenons donc les résultats suivants :

a. une radioactivité donnée sera décelée en un temps 5 fois plus court;

b. dans un temps donné, on pourra déceler une radioactivité $\sqrt{5}$ fois plus faible.

Un compteur de même forme que le compteur extérieur et de dimensions plus réduites, dont la coque intérieure est en aluminium de $0^{mm},1$ d'épais-

seur est actuellement en essai. L'emploi d'un tel compteur permettrait d'utiliser le rayonnement émis par une source de faibles dimensions sous un angle solide supérieur à 2π.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Loi de vitesse de la combustion lente homogène du gaz tonnant aux faibles pressions en présence d'oxyde de carbone.* Note (¹) de M. **Marcel Prettre.**

Il a été montré (²) que les mélanges d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'oxygène réagissent de manière homogène vers 550° C. selon deux mécanismes distincts. Par contre l'oxyde de carbone, exempt d'hydrogène et de vapeur d'eau, est incapable de se combiner à l'oxygène en phase homogène dans les mêmes conditions.

Le premier mécanisme ne s'observe que si la pression d'hydrogène est inférieure à 30ᵐᵐ environ. Il s'apparente, sans aucun doute, à l'explosion du gaz tonnant sous basse pression, mais ici l'inflammation est remplacée par une oxydation lente, à condition d'opérer en présence d'une concentration suffisamment élevée d'oxyde de carbone.

Le but des travaux résumés ici a été de définir la loi cinétique de la combustion lente des mélanges ternaires pauvres en hydrogène. Pour obtenir cette loi, il faut ne retenir des expériences faites en récipient clos isotherme que les *vitesses initiales* de chaque essai, ces vitesses étant seules exemptes de la perturbation apportée par la présence des produits de réaction durant tout le cours ultérieur de la transformation.

La vitesse initiale W_i (évaluée à l'aide de la variation de pression) est indépendante de la pression partielle d'oxygène, comme le montrent les chiffres suivants obtenus à 550°C :

Composition des mélanges (mm. Hg)	H^2	27,3	24,7	26,2	22,9	26,6	24,9
	O^2	50,4	67,5	98,0	157,8	197,0	252,8
	CO	202,4	199,5	202,2	202,9	201,0	206,5
Vitesse W_i (mm. Hg/min).		6,4	6,4	6,5	6,3	6,5	6,4

Par contre, cette vitesse est proportionnelle à la concentration en oxyde de carbone :

Composition des mélanges (mm. Hg)	H^2	29,7	25,5	26,6	23,4
	O^2	201,3	202,4	197,0	199,2
	CO	101,8	151,3	201,0	304,0
Vitesse W_i (mm. Hg/min).		3,0	4,3	6,5	8,6

(¹) Séance du 4 juin 1941.

(²) *Comptes rendus*, **207**, 1938, p. 674.

Enfin la vitesse initiale croît tout d'abord très rapidement avec la concentration en hydrogène, mais tend rapidement vers une valeur maximum quand la pression de ce gaz dépasse 30^{mm} environ; elle diminue ensuite ou reste constante. Le premier mécanisme de combustion cesse d'être seul responsable de la combustion au delà de ce maximum. Pour expliquer cet effet de moins en moins prononcé d'additions croissantes d'hydrogène, il faut envisager une influence de la concentration C de ce réactif comparable à celle souvent observée en cinétique hétérogène (isotherme de Langmuir) :

$$W = k_0 \frac{C}{1 + aC}. \tag{1}$$

En prenant 0,48 pour valeur du coefficient a, toutes les mesures précédentes et celles ci-après font apparaître la relation

$$W_i = k \frac{(CO).(H^2)}{1 + 0,48.(H^2)}, \tag{2}$$

où les symboles (CO) et (H^2) représentent les pressions partielles de ces combustibles :

Composition des mélanges (mm Hg)	H^2......	2,1	2,4	4,7	7,6	9,0	12,5	13,8	14,9
	O^2......	63,0	40,3	36,5	38,2	62,3	100,1	41,3	59,1
	CO.....	250,3	159,1	163,0	159,9	239,9	208,7	162,0	253,4
Vitesse W_i (mm Hg/min).		5,05	3,5	4,4	5,3	8,0	7,5	6,0	9,5
Constante $k.10^{-2}$.......		1,93	1,97	1,87	2,03	1,97	2,05	2,04	2,05

La relation (2) est vérifiée à ± 5 % près par toutes les mesures, la valeur moyenne de la constante k est de $1,95.10^{-2}$. Cette expression cinétique décrit donc correctement les variations de la vitesse initiale d'oxydation. Cependant, il faut remarquer que la présence d'une trop faible quantité d'oxyde de carbone dans les mélanges entraînerait non plus un ralentissement, mais une accélération brutale, car il y a alors inflammation comme pour le gaz tonnant pur. Pour que la relation précédente soit valable, il faut que soient remplies les trois conditions suivantes :

1° pression d'hydrogène inférieure à 30^{mm} environ;

2° somme des pressions d'hydrogène et d'oxygène inférieure à la limite supérieure d'explosion aux faibles pressions;

3° concentration d'oxyde de carbone assez élevée pour que cette explosion ne se produise pas.

Il ne saurait donc être question d'admettre que la loi cinétique obtenue prévoie une oxydation dont la vitesse s'annule avec la concentration en oxyde de carbone.

Malgré cette restriction de validité, cette loi est d'un caractère assez inhabituel en cinétique homogène pour qu'il soit possible d'en tirer des conclusions logiques et fondées sur le mécanisme de la combustion des mélanges d'oxyde de carbone, d'oxygène et d'hydrogène, contenant très peu de ce dernier gaz.

GÉOLOGIE. — *Hydrogéologie des feijas du Sud-Marocain.* Note de M. **Georges Choubert**, transmise par M. Charles Jacob.

L'Anti-Atlas, dont le flanc Sud est constitué de calcaires géorgiens, est séparé du Bani, lui même formé de quartzites ordoviciens, par des plaines appelées feijas. Recouvertes d'un puissant manteau quaternaire, constitué en amont d'éboulis et du matériel grossier des cônes de déjection, en aval de calcaires lacustres couverts de limons, ces plaines ont un substratum schisteux imperméable. Ce sont au Nord, des schistes acadiens à *Paradoxides*, au Sud, des schistes ordiviciens à Calymènes. Entre les deux se place une crête très constante formée de grès et quartzites appelée dans certains endroits Tabanit. Elle divise les feijas en deux parties Feija Fougania (ou d'amont) et Feija Tahtania (ou d'aval).

Les oueds du flanc sud de l'Anti-Atlas débouchent dans les feijas, les traversent et convergent vers les *foums* ou défilés plus ou moins étroits qui coupent le Bani. Chaque foum est garni d'une belle palmeraie qui s'épanouit en éventail au sud du Bani. D'autres palmeraies précèdent fréquemment le foum. Parfois des palmeraies plus ou moins importantes se rencontrent grâce à des particularités géologiques (failles) ou morphologiques (foums du Tabanit) au milieu des feijas. D'une façon générale, enfin, il s'en greffe également sur le bord nord des feijas, jalonnant les débouchés de chaque oued important. Ce schéma s'applique à la plupart des feijas du Sud. Il est dû à la présence de nappes phréatiques importantes dans le Quaternaire. Alimentée par l'amont, en rapport avec les oueds qui s'y jettent, cette nappe glisse souterrainement selon la surface imperméable du substratum schisteux et elle aboutit au foum, point de sortie obligé.

Au point bas de la feija, en amont du foum se crée une accumulation d'eau; la nappe se rapproche de la surface et donne lieu à des résurgences. Le débit superficiel naturel (résurgences) ou artificiel (drains et rhettaras) varie de 10 lit/sec (Foum el Hassane) à 300 lit/sec (Foum Tissin); il est en moyenne voisin de 100 lit/sec (Akka, Tata, Foum Zguid).

Quelle est l'alimentation des nappes des feijas? Les oueds ne comptent que quelques rares crues par an. Les précipitations atmosphériques sont également très faibles (50^{mm} par an au maximum). La part de l'alimentation directe, est ainsi, sinon négligeable, du moins très faible.

D'autre part les oueds qui viennent de la montagne ne comportent pratiquement pas d'underflow en amont de leur débouché dans les feijas. Ils ont en effet toujours un parcours plus ou moins long à travers les calcaires géorgiens et y perdent la totalité ou la majeure partie de leur underflow. L'eau infiltrée dans ces calcaires, qu'elle vienne des pertes des oueds ou de la pluie, va constituer des nappes profondes.

Ces nappes se trouvent emprisonnées du fait du plongement des calcaires sous leur toit schisteux imperméable. L'eau dégorge dans les points bas de la bordure c'est-à-dire de préférence dans les lits d'oueds principaux à l'endroit où ces derniers débouchent dans la feija. L'underflow des oueds est ainsi brusquement régénéré. Il s'étale rapidement dans le Quaternaire des feijas et crée leur nappe phréatique. Les points de dégorgement sont souvent soulignés par l'apparition de gueltas ou de résurgences superficielles permettant l'installation des palmeraies qui jalonnent le bord Nord des feijas. Quand les alluvions sont suffisament puissantes le dégorgement se fait entièrement en profondeur. Les points de dégorgement sont fréquemment entourés de travertins quaternaires, en masses caverneuses, témoignant d'anciennes cascades, ou en croûtes recouvrant de vastes superficies.

Mais parfois l'abouchement des nappes profondes avec la nappe phréatique est direct et se produit en dehors des oueds affluents. Tel est le cas des sources de Serrina, Taskmoudine et Ida ou Lstane en bordure de la feija de Tissint. Les travertins quaternaires recouvrent ici tout le plateau et remontent dans les ravins jusqu'au pied des montagnes calcaires. Chaque source apparaît au sommet d'un petit cône s'élevant au milieu du plateau travertineux et formé lui-même de travertins récents. Il est certain que le débit de ces sources ne représente qu'une faible partie du débit total des nappes des calcaires qui passe directement dans les terrains de la feija.

Les calcaires géorgiens sont divisés en deux parties par un complexe de schistes et grès violets. Chacune d'elles contient donc une nappe distincte et indépendante. Le mécanisme de dégorgement caractérisant les bordures des feijas intéresse l'eau des calcaires supérieurs. La nappe des calcaires inférieurs dégorge de la même façon au contact de ces calcaires et des schistes violets. Grâce à ce phénomène, on rencontre des villages entourés

de palmeraies dans tous les oueds de quelque importance du flanc Sud de l'Anti-Atlas à l'endroit où les oueds traversent les schistes violets. Par contre ils sont généralement secs et stériles à travers les calcaires inférieurs. De même l'underflow créé par dégorgement dans le tronçon à substratum des schistes violets tend à disparaître dès que l'oued rentre dans les calcaires supérieurs.

Ainsi l'eau de la presque totalité des palmeraies du versant Sud de l'Anti-Atlas, des bordures de feijas ou des foums du Bani a pour origine les nappes profondes des calcaires géorgiens. Les feijas, malgré leur vaste superficie, ne reçoivent que des quantités infimes de précipitations et elles ne jouent qu'un rôle de régulateur entre les points d'abouchement des nappes profondes et les foums du Bani où cette eau est utilisée.

GÉOLOGIE. — *Observations stratigraphiques dans le Prérif occidental à l'Ouest d'Ouezzane.* Note de M. **Jean** et M[me] **Yvonne Gubler**, transmise par M. Charles Jacob.

Jean Gubler avait entrepris le levé détaillé de la région comprise entre les coordonnées X 468-478, Y 474-460 des feuilles 3-4 d'Ouezzane au 1/100000[e], région située dans la zone interne de l'aile occidentale du Rif, déjà cartographiée par J. Bourcart (1), et d'où J. Lacoste a rapporté aussi des observations utilisées dans sa Thèse.

Cette étude nous permet de reconnaître, dans la série plissée et écaillée du Prérif allant du Trias au Nummulitique, de nouveaux gisements fossilifères en même temps que d'y préciser la chronologie des dépôts nummulitiques.

Le Crétacé inférieur marno-calcaire contient une riche faune de petits Céphalopodes pyriteux recueillis à Bou Zeri (X 472, Y 469), Rmel (X 472, Y 467), au Douar El Haret (X 468, Y 468) et aux Oulad Bou Azzouz (X 474, Y 464). L'Hauterivien inférieur et le Barrémien y sont caractérisés par *Olcostephanus* (*Parastieria*) *hispanicus* Mallada sp., *Neolissoceras Grasi* d'Orb., *Spitidiscus alcoyensis* Nickl. sp., *S.* aff. *Douvillei* Nickl. sp., *S.* aff. *incertus* d'Orb. sp., *Nicklesia pulchella* d'Orb. sp., *N. Bertrandi* Nickl. sp., *Barremites strettostomus* Uhl. sp., *Macrophylloceras Winkleri* Uhl. sp., *Phyllopachyceras Eichwaldi* Karak sp., *P. Prendeli* Karak sp., *Phylloceras perlobatum* Sayn, *Aptychus Didayi* Coquand, *A. angulicostatum*

(1) *Carte géologique de reconnaissance des Djebalas et du R'Arb septentrional* au 1/100000[e] par Jacques Bourcart (feuille Est).

Pictet et Loriol, *Pseudobelus bipartitus* Bl., *Duvalia* sp., de petits Gastropodes, que M. Breistroffer rapproche des faunes d'Espagne.

Ces marnes passent à des niveaux plus sableux, peu fossilifères, renfermant cependant toujours une Rosaline particulière que J. de Lapparent compare à *R. Rosetta* du Cénomanien.

Le Crétacé supérieur est formé par des marnes gluantes, grises ou verdâtres à Globigérines, Gümbelines, Flabellines et *Rosalina Linnei.*

C'est avec les marnes blanches à silex du Lutétien que débute partout ici la série nummulitique; nulle part on ne peut reconnaître les couches de base de l'Eocène sans doute enlevées tectoniquement. Les marnes blanches contiennent en abondance des Nummulites, dont l'association caractérise, pour J. Flandrin, le Lutétien inférieur en Afrique du Nord. On y trouve *Nummulites irregularis* Desh., *N. distans* Desh., *N. atacicus* Leym., *N. gizehensis* Forsk., et *N. Pomeli* Ficheur, celle-ci nouvelle pour le Maroc.

A l'Eocène supérieur reviennent des marnes jaunes, des grès et des calcaires tendres à Algues dans lesquels apparaissent les premières Lépidocyclines.

L'Oligocène, nettement gréseux dans l'ensemble, indique un comblement général de la mer dans la région; il renferme des lumachelles à *Nephrolepidina Tournoueri* Lemoine et Douvillé, *N. marginata-Michelotti* et petites Nummulites.

On peut en séparer, sans préciser davantage, l'Oligocène supérieur à Eulépidines et Miogypsines dont certains faciès plus marneux se confondent avec ceux de l'Aquitanien. A cette époque et suivant un axe sensiblement SE, se dessine une ride élevée, sur laquelle se déposaient des conglomérats à gros blocs jurassiques auxquels succèdent de véritables calcaires récifaux accumulés au point le plus haut de la ride. Dans ces calcaires à Lithothamnium, à Polypiers, Bryozoaires, pullulent des Pélécypodes et une microfaune abondante d'Orbitoïdés (Eulépidines, Néphrolépidines). Bien que fortement écaillée lors du plissement de la nappe, et affectée de failles verticales plus récentes encore, on trouve des témoins de cette ride depuis le Djebel Chlouch au Sud jusqu'à El Kelaa au Nord. Elle limitait à l'Ouest et à l'Est deux étroits chenaux où se sont déposées, au Dj. Bou Hammou et au Dj. Djlaoulaoua, sans discontinuité depuis l'Oligocène, les marnes à Orbulines et Amphistégines du Burdigalien, qui représentent le terme le plus élevé de la série décollée du Prérif.

Ce domaine, tout entier exondé au Vindobonien, a été en partie repris par la mer au Sahélien, dont les dépôts mollassiques à *Rotalia Beccarii* et *Ostrea crassissima* (²) remplissent une sorte de golfe qui s'avance jusqu'à Rmel. Ces sables et grès sont surmontés par les grès rouges siliceux et les cailloutis plus ou moins cimentés du Pliocène.

(²) Déjà signalée par J. Bourcart *in Étude stratigraphique du R'Arb marocain* (*Livre jubilaire Soc. Géol. France*, 1930, p. 179).

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la structure du noyau quiescent dans la famille des Orchidées.* Note de Mme **Panca Eftimiu-Heim**, présentée par M. Pierre-Augustin Dangeard.

On sait que la structure du noyau quiescent telle qu'on peut la définir au moyen des techniques modernes (surtout grâce à la méthode de Feulgen), présente d'intéressantes variations suivant les divers groupes systématiques; il est bien connu, par exemple, que les Crucifères possèdent des noyaux à euchromocentres, à l'exception des espèces de la tribu des Hespéridinées, dont les noyaux sont reticulés (Leibach) (1); une récente étude de Mlle C. Delay (2) a fait connaître l'existence, dans la grande famille des Légumineuses, de types nucléaires très variés caractéristiques de diverses sous-familles ou tribus; et le même auteur vient de montrer que, chez de nombreux végétaux vasculaires d'origine ancienne (*Psilotum*, Lycopodes, Prèles, Conifères), on observe un même type original de structure nucléaire (*Bull. Soc. bot. de France*, mai 1941).

Commençant une série de recherches sur les Orchidées, nous avons tout d'abord tenté de définir les structures présentées par le noyau quiescent dans les divers groupes de cette grande famille (si diverse et si homogène tout à la fois, la deuxième par ordre d'importance numérique, avec ses 18000 espèces, de toutes les familles de plantes vasculaires) car l'on ne sait encore à peu près rien à cet égard, les caryologistes ayant étudié les Orchidées se sont préoccupés, comme dans toutes les autres familles, de compter des chromosomes, sans donner la moindre attention au noyau quiescent. Nous avons donc procédé à une large enquête sur les structures nucléaires réalisées dans la famille des Orchidées : nous avons étudié plusieurs genres répartis dans diverses sections, appartenant aux *Diandreæ* et à de nombreux tribus de *Monandreæ*.

Les noyaux ont été observés après fixation par les liquides de Helly, Laguesse, Nawaschin et coloration par l'hématoxyline ferrique ou par la fuchsine de Schiff (technique de Feulgen). Nous pouvons ainsi résumer les conclusions de cette enquête.

Certains genres d'Orchidées (*Listera*, *Cephalanthera*) présentent un noyau typiquement réticulé avec de chromosomes plutôt longs. Dans

(1) *Beih. Zts. bot. Centralbl.*, **22**, 1907, p. 191.
(2) *Rev. de cytologie et cytophysiologie*, **4**, 1940, p. 183.

d'autres genres, plus nombreux (*Cypripedium, Neottia Limodorum*), le noyau possède un réseau de chromatine très marqué (particulièrement puissant chez *Cypripedium*), mais porteur de chromocentres plus ou moins nombreux ou volumineux. Chez *Ærides*, *Angræcum*, parmi les Vandées monopodiales et *Epidendrum* et *Lælia* (Épidendrées), les chromocentres sont portés par un réseau grêle et léger, mais très net et présentant toujours la réaction de Feulgen.

Enfin, chez les Ophrydées (*Orchis*, *Ophrys*), chez *Vanilla*, *Goodyera* (*Neottiées*), *Dendrobium*, *Cattleya* (Épidendrées), *Oncidium* (Vandées sympodiales), *Vanda* et *Phalænopsis* (Vandées monopodiales), le noyau contient des chromocentres parfaitement individualisés, tandis que le réseau est à peine visible ou fait presque défaut. En résumé, on peut définir le noyau des Orchidées comme réticulé et généralement pourvu de chromocentres, mais l'importance respective du réseau et des chromocentres est extrêmement variable et tous les intermédiaires existent entre les noyaux purement réticulés (type *Listera*) et les noyaux à chromocentres à peu près exclusifs (type *Cattleya*). Nous admettons, après avoir étudié la mitose, que le nombre de ces chromocentres ne correspond pas à celui des chromosomes. Aucune Orchidée, à notre connaissance, ne présente de noyaux à euchromocentres (prochromosomes). L'intérêt offert par la famille des Orchidées pour l'étude des rapports pouvant exister entre noyaux réticulés et noyaux purement chromocentriques n'en est pas moins très grand.

Comme le montrent les indications précédentes, la répartition des divers types nucléaires ne coïncide pas toujours avec les grandes lignes de la classification de la famille (nous avons admis le classement établi par Engler-Diels dans le *Syllabus der Pflanzenfamilien*); mais les autres classifications présentent des discordances de même ordre; ainsi, parmi les Néottiées, *Cephalenthera* présente des noyaux purement réticulés, *Neottia* et *Limodorum* des noyaux réticulés à chromocentres, *Vanilla* et *Goodyera* des noyaux à chromocentres presque sans réseau. Il en est de même chez les Épidendrées qui présentent des genres à réseau très léger (*Epidendrum*, *Lælia*) et d'autres genres sans réseau notable (*Dendrobium*, *Cattleya*).

Cependant la remarque suivante doit être faite : presque toutes les Orchidées terrestres possèdent un noyau pourvu d'un réseau plus ou moins puissant avec ou sans chromocentres; toutefois, les Orchidées et, parmi les Néottiées, le genre *Goodyera* font exception à cette règle. Au contraire, toutes les Orchidées épiphytes ou lianes présentent un noyau

dans lequel le réseau de chromatine est toujours très léger ou presque absent. Des recherches ultérieures nous montreront, par un élargissement de notre enquête, jusqu'à quel point ces conclusions peuvent être généralisées et préciseront la signification systématique possible des différences observées dans ces divers types de structure nucléaire.

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur la croissance de fragments de tissus de quelques végétaux appartenant à la famille des Composées.* Note de M. **Roger Gautheret**, présentée par M. Louis Blaringhem.

Nous avons déjà signalé que des tranches de Carotte ([1]) cultivées isolément produisent des néoformations dont il est possible d'entretenir indéfiniment la croissance ([2]). Afin d'étendre ces résultats à des végétaux très différents nous avons cultivé des tranches de rhizomes ou de racines de trois plantes de la famille des Composées : Topinambour, Salsifis, Endive. Les cultures ont été réalisées selon notre technique habituelle. Des tubercules stérilisés par une solution d'hypochlorite de calcium étaient découpés en tranches que nous déposions sur un milieu nutritif, constitué par de la solution de Knop additionnée de 4% de saccharose et solidifiée par de la gélose. Les trois plantes expérimentées ont fourni des résultats différents.

Dans les conditions de nos expériences, les tranches de Topinambour manifestent un accroissement très faible limité à la production de courts pseudothalles recouvrant peu à peu la surface des fragments.

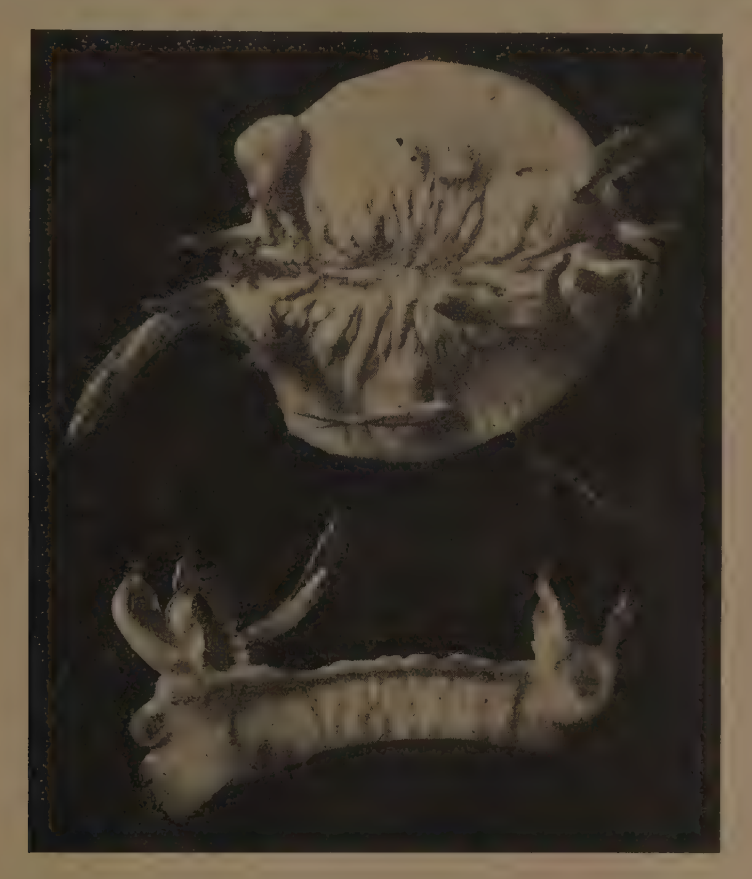
Les tranches de salsifis s'épaississent et forment sur leurs deux faces un cal provenant de la prolifération de la zone génératrice libéroligneuse, du parenchyme ligneux et, dans une faible mesure, du parenchyme libérien. La surface de ce cal demeure lisse et acquiert une coloration brune due, semble-t-il, à la formation de suber. Enfin dans quelques cultures il se forme, au bout de 40 à 60 jours, de petites pousses feuillées qui naissent uniquement sur la face supérieure de la tranche, c'est-à-dire celle qui ne se trouve pas au contact du milieu de culture.

Les tranches de racines d'Endive se développent d'une manière exubérante. Dès le premier jour suivant son isolement une tranche d'Endive

---

([1]) *Comptes rendus*, **206**, 1938, p. 457.
([2]) *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 118.

produit des radicelles provenant de la prolifération précoce de vieilles racines secondaires dont les bases demeurent incluses dans la profondeur des tissus du tubercule. Au bout de 5 à 8 jours la zone génératrice libéro-ligneuse de la tranche d'Endive s'accroît à son tour et produit un cal



Tranche isolée de racine d'Endive, au bout de 20 jours de culture. — En haut, vue de face : remarquer que la tranche a produit trois racines, de nombreux bourrelets irréguliers et des bourgeons. En bas, vue en coupe : remarquer que la face supérieure (qui correspond à la face apicale) est recouverte par un cal sur lequel se sont développés les bourgeons. Les lignes grises sinueuses occupant la partie centrale de la tranche sont des groupes de vaisseaux ; la ligne noire horizontale, représente la section de la zone génératrice libéroligneuse que renferme le cal. Cette zone génératrice se raccorde à deux lignes noires verticales qui représentent les sections de la zone génératrice normale de la racine.

sinueux et irrégulier recouvrant en partie le parenchyme ligneux et le parenchyme libérien. Cette prolifération est polarisée ; car le bourrelet se développe uniquement sur la face apicale du fragment de tissu, c'est-à-dire sur la face qui serait tournée vers le sol si la tranche appartenait à une

racine intacte; la face opposée ne produit que de petits cals isolés. En outre, la tranche s'incurve d'une manière telle que la face apicale devienne concave. Cette polarité est donc identique à celle des tissus de carotte et présente d'ailleurs la même indépendance vis-à-vis des conditions expérimentales (direction de la pesanteur, orientation de la tranche par rapport au milieu de culture etc.).

Vers le douzième jour de la culture la tranche d'Endive produit des bourgeons se transformant en tiges feuillées dont la croissance est pratiquement illimitée. Les bourgeons n'apparaissent pas sur le tissu préexistant mais à la surface des cals formés par le parenchyme libérien ou la zone génératrice libéroligneuse ainsi que le prouvent les photographies ci-dessus. Ce phénomène n'a rien d'inattendu car la capacité du bourgeonnement des tissus d'endive est bien connue. Ces bourgeons se forment presque exclusivement sur la face tournée vers le haut, quelle que soit l'orientation de la tranche par rapport au milieu de culture. La région qui produit les bourgeons correspond donc suivant le cas soit à la face apicale soit à la face basale du fragment; il en résulte que la position des bourgeons ne semble pas être soumise à la polarité qui se manifeste au cours du développement des bourrelets indifférenciés mais paraît dépendre des conditions expérimentales. Cette constatation curieuse nous a conduit à préciser la polarité des tissus d'Endive.

En résumé, nos recherches montrent que des fragments de tissus de trois plantes de la famille des Composées se développent de manière différente : Des tranches de Topinambour ne s'accroissent que faiblement; des tranches de Salsifis produisent sur leurs deux faces des cals peu développés; des tranches d'Endive se développent d'une manière exubérante produisant à la fois des racines, des cals et des tiges feuillées.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Relation entre certaines propriétés optiques des Bactéries et leur forme géométrique vraie. Diffraction de la lumière par les cultures et symétrie de la bactérie.* Note de M. **Marcel Guillot**, présentée par M. Aimé Cotton.

A un certain moment de leur développement, les colonies sur gélose d'un grand nombre de Bactéries apparaissent irisées, quand on les observe par transparence devant une source lumineuse, si on les déplace verticalement, entre la source et l'œil de l'observateur. Ce phénomène est utilisé comme élément accessoire de caractérisation de certaines espèces.

L'interprétation physique ne semble pas avoir été recherchée. Les colorations varient quand l'angle d'observation change, l'incidence restant constante. Sous incidence normale, on observe successivement, en s'écartant du centre, les couleurs du spectre, du violet bleu au rouge. L'hypothèse la plus simple est donc qu'il s'agit d'un phénomène banal de diffraction, du type dit des *couronnes*.

Cette hypothèse a été soumise à la vérification expérimentale suivante : une culture sur gélose de *B. paratyphosum A* présente, dès les premières heures, et conserve pendant plusieurs jours, à 37°, la propriété d'être irisée intensément. On récolte, à l'anse de platine, un volume de bouillie microbienne de quelques millimètres cubes, on dépose au centre d'une plaque de verre épais, parfaitement plane. On recouvre d'une deuxième plaque analogue, ce qui provoque un étalement de la culture, en un feuillet plan parallèle mince. On dispose l'ensemble verticalement, et on dirige au centre, normalement, un faisceau parallèle étroit de lumière naturelle blanche. Au delà du système, on observe un cône spectral de diffraction. L'angle sous lequel chaque couleur est diffractée est indépendant de l'épaisseur du feuillet microbien, quand celle-ci varie de 10 à 3$^{\mu}$ environ. La pureté du spectre augmente seulement, à mesure que l'épaisseur diminue. Il est donc clair que le phénomène visible sur les colonies n'est pas attribuable à une orientation particulière des bactéries les uns par rapport aux autres, puisqu'il s'intensifie, quand on les dispose au hasard, à l'intérieur d'une lame plane. Si l'on est en présence de bactéries plates [1], assimilables, en première approximation, à des lamelles réfringentes d'épaisseur négligeable, on peut évaluer leurs dimensions, en fonction de l'angle de diffraction d'une radiation de longueur d'onde connue, si l'on suppose que le phénomène est dû à l'interférence de la lumière réfléchie par les deux bords opposés de la bactérie, orientée, par l'écrasement, parallèlement aux plans de verre. La valeur ainsi calculée est, pour *B. paratyphosum A*, de l'ordre de la largeur de la Bactérie, telle qu'on peut la mesurer grossièrement à l'ultra-microscope. Ainsi, les irisations sont dues ici au fait que, dans la culture observée, *presque toutes les bactéries ont même largeur*, alors que leurs *longueurs* varient au contraire d'une Bactérie à l'autre.

J'ai vérifié le bien-fondé de cette interprétation en mesurant, de la même manière, avec le même dispositif (une goutte de sang frais non

(1) MARCEL GUILLOT, *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 1007.

coagulé est pressée entre les deux plans de verre, et frappée normalement par le pinceau de lumière blanche parallèle), le diamètre moyen des hématies. La valeur obtenue est exactement celle que donne la moyenne des mesures directes à l'ultramicroscope, mesure beaucoup plus précise que celle qu'on pouvait faire de la largeur des bactéries, dix fois plus petite.

Le premier intérêt pratique de cette interprétation est de fournir un critérium simple d'*homogénéité morphologique* d'une culture microbienne, en ce qui concerne au moins *une* des dimensions. Cette homogénéité n'est complète que pour certaines bactéries isodiamétriques, comme le staphylocoque, dont les cultures jeunes sur gélose sont très fortement irisées.

On peut aller plus loin, si l'on observe ce qui se passe quand on fait glisser l'une sur l'autre, dans une direction horizontale, les deux plaques de verre verticales, le feuillet microbien faisant office de lubréfiant. Il se produit alors, dans le cas des Bactéries de *B. paratyphosum A*, qui sont plus longues que larges, une *orientation* dans le sens du déplacement, toutes les bactéries ayant leur grand axe horizontal et, comme elles sont plates, leur plus grande section parallèle aux plans de verre. Il en résulte que la diffraction de la lumière devient dissymétrique : en lumière blanche, les colorations spectrales ont leur intensité maxima dans le plan vertical et minima dans le plan horizontal. Ce qui confirme la conclusion déjà formulée, que le facteur déterminant du phénomène est ici la largeur de la Bactérie. En lumière monochromatique on observe, dans un plan normal au faisceau incident, non plus un anneau de diffraction, mais deux taches situées verticalement à une distance de la tache centrale égale au rayon de l'anneau.

Si l'on fait la même expérience avec une culture jeune de *B. typhosum*, on voit apparaître, en plus des deux taches précédentes, deux autres taches, moins lumineuses, et situées horizontalement, à une distance plus petite de la tache centrale. Elles correspondent, cette fois, à la diffraction de la lumière par les extrémités de la bactérie. Il y a donc, dans ce cas, homogénéité de la culture en largeur et en longueur. Et la symétrie du diagramme de diffraction reproduit la *symétrie morphologique binaire de la bactérie*.

L'expérience est plus instructive encore avec le Staphylocoque. Une culture jeune de *St. citreus* peut être obtenue, dans certaines conditions, exclusivement formée de cocci isolés. Dans ce cas, le glissement des plaques, l'une par rapport à l'autre, fait apparaître, pendant un temps court, *six*

taches de diffraction, également intenses et également distantes de la tache centrale, situées aux six sommets d'un hexagone régulier, dressé sur un de ses sommets. Si l'on provoque alors un très léger glissement des plaques, en sens *inverse* du précédent, on voit brusquement les taches disparaître, et faire place à un anneau continu, de diamètre très légèrement inférieur au diamètre de l'anneau discontinu formé précédemment par les six taches. Si le déplacement se poursuit, les six taches réapparaissent, pour s'évanouir de nouveau, etc.

Il en résulte nécessairement que ce Staphylocoque en cocci isolés n'est pas entièrement sphérique, et qu'à un certain moment, les Bactéries ont un axe de symétrie hexagonal orienté normalement aux plans de verre, à un autre moment un axe de symétrie sphérique. La forme est donc celle de petites sphères dans lesquelles auraient été taillées six facettes planes, axées symétriquement, et normales à un même plan équatorial. Cette conclusion est confirmée par l'examen des associations *en grappe* formées par le même Staphylocoque, dans les vieilles cultures. Les cocci y sont disposés suivant une symétrie hexagonale, dans un plan. Il en résulte que les déformations mutuelles pourraient leur donner précisément la forme indiquée plus haut. Notre expérience permet d'affirmer que même les cocci isolés, n'ayant jamais été associés, ont déjà la forme qui favoriserait une association hexagonale dans un plan. Les directions de division et d'association de la Bactérie unique sont préfigurées par sa *symétrie morphologique hexagonale* individuelle.

RÖNTGENTHÉRAPIE. — *Diminution artificielle de la radiosensibilité de la peau et des muqueuses en röntgenthérapie.* Note (1) de M. **Pierre Lehmann**, transmise par M. Jean-Louis Faure.

La radiosensibilité de la peau est le principal obstacle à l'application d'une dose profonde élevée, souvent nécessaire en röntgenthérapie. La radiosensibilité d'un tissu vivant étant suspendue, dès qu'on interrompt ses connexions avec l'organisme, des auteurs allemands ont essayé de désensibiliser la peau pendant les irradiations, en agissant sur ses connexions vasculaires et nerveuses par pression ou compression, ou par introduction d'adrénaline-cocaïne par ionisation. Ces procédés ne se sont

(1) Séance du 16 juin 1941.

pas généralisés, la compression étant pénible pour les malades, et l'ionisation entraînant des manœuvres compliquées.

Partant du fait que les médicaments, et en particulier les hormones, incorporés dans des pommades, sont absorbés par la peau, j'ai essayé, (1939), dans mon service de l'Hôpital Bichat, d'atténuer la radiosensibilité exagérée des peaux ayant subi un trauma chirurgical, en faisant précéder chaque irradiation d'un massage de la peau avec une pommade contenant de l'adrénaline et de la stovaïne. La pigmentation habituelle ne s'étant pas produite chez les malades ainsi traités, j'ai appliqué cette technique à des cancers graves, peu radiosensibles ou accessibles par une seule porte d'entrée, et ai pu dépasser largement les doses habituelles.

Actuellement, après deux années d'essais, j'ai adopté la pommade : adrénaline $0^g,01$; stovaïne 1^g; axonge benzoïnée 100^g. L'axonge m'a paru permettre une absorption plus complète que la vaseline-lanoline.

La peau doit être nettoyée et légèrement massée avec cette pommade avant chaque séance, sur tout le champ d'irradiation. J'ai constaté, chez quelques malades, où les applications de pommade n'avaient pas été étendues jusqu'à la périphérie du champ d'irradiation, des réactions en couronne, pigmentation ou épidermite annulaires, qui illustraient l'efficacité de cette désensibilisation. Avec cette technique, la dose cutanée habituelle donnant une pigmentation d'intensité moyenne sans desquamation, quatre semaines après l'irradiation, sur une peau normale et non traumatisée, devient :

avec 200 kV, filtrés sur 1^{mm} Cu + 2^{mm} Al, 3500 à 4000 *r* au lieu de 2000 *r*,
250 » » $1^{mm},5$ » + 2^{mm} » 6500 *r* » 3000 *r*.

Ces doses étant appliquées sur des champs de 20^{cm} de diamètre, étalées sur 3 à 4 semaines; les mesures étant faites avec le dosimètre de Strauss.

Avec 150 kV, filtrés sur 5^{mm} Al, j'ai atteint 1400 *r* au lieu de 1000 *r*, sans réaction.

Dans certains traitements de cancers graves, ces doses ont été dépassées, et l'on a atteint en 4 à 5 semaines : 6000 *r* avec 200 kV, 8000 *r* avec 250 kV. Chez plusieurs malades, en deux séries d'irradiations séparées par quelques semaines, j'ai appliqué 5500 *r*, puis 4500 *r*, soit 10 000 *r* en trois mois, sur un seul champ cutané, qui a réagi seulement par une pigmentation marquée.

Il est à noter que les différences de sensibilité d'une peau à l'autre sont plus marquées après désensibilisation que dans la röntgenthérapie

courante. La sensibilité des phanères cutanés n'est pas modifiée, et l'épilation se produit sur les peaux ainsi traitées aux doses habituelles. Je n'ai pas constaté jusqu'ici de réactions tardives, d'induration du tissu cellulaire ou d'atrophies cutanées, avec télangectasies, chez des malades traités depuis plus de six mois.

La même technique de désensibilisation a été appliquée au pharyngo-larynx, en utilisant comme excipient la glycérine, et à l'œil, avec un collyre de même composition. On évite ainsi, dans le traitement des cancers du larynx, les réactions pénibles de mucite et de glossite, avec troubles de la gustation. Toutefois la désensibilisation ne protège pas les tissus contre le rayonnement provenant d'appareils dentaires. A l'œil, on évite les réactions de conjonctivite, et les possibilités de traitement sont limitées par la tolérance de la cornée.

Dans le traitement des cancers, on a essayé jusqu'ici en augmentant la pénétration, d'améliorer le taux de transmission ou rayonnement, qui passe de 40 % à 60 %, quand on passe de 200 à 700 kV, au prix d'un appareillage coûteux. La désensibilisation permet, en doublant la dose cutanée, de doubler le taux de transmission qui passe de 40 à 80 %, avec un appareillage de 200 kV. *Ce procédé offre donc des possibilités nouvelles considérables pour le traitement des cancers radiorésistants* et *des cancers superficiels*, accessibles par une seule porte d'entrée, en particulier les cancers du sein et du larynx. Dans la röntgenthérapie courante la désensibilisation augmente la marge de sécurité contre les radiodermites.

CHIMIE THÉRAPEUTIQUE. — *Nouvelles synthèses dans la série chaulmoogrique*. Note [1] de MM. **Buu-Hoï**, **Paul Cagniant** et **Joseph Janicaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il a été reconnu en ces dernières années [2] qu'un groupe de substances d'importance biologique fondamentale est constitué par les acides gras supérieurs, présentant des ramifications le long de leur squelette carboné. Par exemple, les acides tuberculostéarique et phtioïque, constituants essentiels des lipoïdes du bacille de Kochi sont, le premier un acide 10-méthylstéarique, et le second un isomère de l'acide cérotique. De

(1) Séance du 16 juin 1941.

(2) R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 505.

même, l'acide α.α-diméthyl-*n*-décylacétique produit dans le péritoine des lésions caractéristiques du tissu tuberculeux. Enfin, si l'acide palmitique normal n'influence pas la vitalité du bacille de la lèpre, son isomère ramifié, l'acide α-méthylpentadécanoïque, est fortement bactéricide. Il semble donc qu'une relation existe entre la ramification des chaînes et les propriétés physiologiques d'un acide gras supérieur.

Il nous a alors paru intéressant de faire la synthèse d'acides α-substitués appartenant à la famille des acides du chaulmoogra, afin d'essayer d'obtenir une exaltation des propriétés thérapeutiques.

Le point de départ de nos synthèses est l'alcool hydnocarpique (I), dont nous avons récemment indiqué une méthode de préparation satisfaisante [3]. Cet alcool est transformé en bromure par PBr^3 ou, beaucoup mieux, en chlorure (II) par application de la méthode générale de Darzens, au chlorure de thionyle en présence de bases tertiaires [4]. Les dérivés halogénés obtenus sont condensés avec divers éthers maloniques monosubstitués (III) en présence de potassium et dans le toluène.

C_5H_7—$(CH^2)^{10}$—CH^2OH (I)

C_5H_7—$(CH^2)^{10}$—CH^2X (X = Cl ou Br). (II)

$CHR(CO^2C^2H^5)^2$ (R = méthyl, allyl, benzyl, *n*-heptyl). (III)

Les éthers hydnocarpylalcoylmaloniques sont alors saponifiés et les acides maloniques correspondants (IV) perdent aisément CO^2 à la distillation sous haut-vide pour donner naissance aux acides α-alcoylchaulmoogriques désirés (V) :

C_5H_7—$(CH^2)^{10}$—CH^2—$CR(CO^2H)^2$ (IV) $\xrightarrow{-CO^2}$ C_5H_7—$(CH^2)^{11}$—CHR—CO^2H (V)

Ces derniers corps possèdent des propriétés physiques et chimiques qui les rapprochent de l'acide chaulmoogrique. Ils s'hydrogènent facilement par la méthode catalytique en acides α-alcoydihydrochaulmoogriques. Des essais physiologiques sur tous ces produits sont en cours.

---

(3) Buu-Hoï, Paul Cagniant et Joseph Janicaud, *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 729.
(4) Darzens, *Comptes rendus*, **152**, 1911, p. 1314.

Une publication récente de M. Burschkies (⁵) nous incite à communiquer les résultats de nos recherches effectués depuis longtemps sur le même sujet. M. Burschkies a préparé le cinnamate de dihydrochaulmoogryle (VI), qui lui a donné d'excellents résultats sur la lèpre mûrine. Nous avions obtenu une substance répondant à cette constitution, mais dont les propriétés physiques diffèrent totalement de celles indiquées par ce savant. En outre, nous avions préparé le cinnamate de dihydrohydnocarpyle (VII)

$$\text{(cyclopentyl)}-(CH^2)^{12}-CH^2\,O\,CO-CH=CH-C^6H^5 \quad \text{(VI)}$$

$$\text{(cyclopentyl)}-(CH^2)^{10}-CH^2\,O\,CO-CH=CH-C^6H^5 \quad \text{(VII)}$$

et ces deux produits font actuellement l'objet d'essais cliniques sur la lèpre humaine. Le produit de M. Burschkies doit-être, à notre avis, un mélange de (VI) et de (VII).

Partie expérimentale. — 1° *Bromure d'hydnocarpyle* $C^{16}H^{29}Br$. — 110ᵍ d'alcool hydnocarpique dans 300cm³ de toluène sont additionnés goutte à goutte, à 0°, de 80ᵍ de PBr^3 dissous dans 50cm³ de toluène. On laisse reposer la nuit à *t*° ordinaire, puis on chauffe 4ʰ à 60°. On verse dans l'eau, ce qui donne une émulsion tenace. On épuise à l'éther de pétrole, la solution éthérée est lavée à la soude à 2% puis à l'eau. Au cours de ces opérations, il s'est formé constamment des émulsions difficiles à détruire, d'où un rendement de seulement 70%. Le bromure d'hydnocarpyle, liquide incolore, bout à E_{14} 201-206°; 2° *Chlorure d'hydnocarpyle* $C^{16}H^{29}Cl$. — 60ᵍ d'alcool (I) sont dissous dans 30ᵍ de diméthylaniline, et l'on ajoute, en refroidissant à 0°, 30ᵍ de $SOCl^2$ pur. On laisse une nuit, puis chauffe 1ʰ au bain-marie, et enfin 2ʰ à 130° au bain d'huile en faisant le vide pour bien chasser SO^2. On traite comme habituellement. E_{15} 189° ou E_{20} 195°; rendement, 58ᵍ; 3° *Hydnocarpylméthylmalonate d'éthyle* $C^{24}H^{42}O^4$. — 3ᵍ,9 de potassium sont pulvérisés dans 150cm³ de toluène, puis on ajoute goutte à goutte 17ᵍ,4 de méthylmalonate d'éthyle. Quand tout K a disparu, on ajoute 30ᵍ de bromure d'hydnocarpyle dissous dans 30cm³ de toluène, et l'on chauffe 6ʰ au bain-marie. On traite comme d'ordinaire. Rendement : 40%. $E_{1,3}$ 207-210°, liquide incolore distillant sans décomposition; 4° *Acide α-méthylhydnocarpylmalonique* $C^{20}H^{34}O^4$. On saponifie l'éther malonique par la potasse alcoolique. On cristallise dans C^6H^6; paillettes brillantes F 81°; 5° *Acide α-méthylchaulmoogrique* $C^{19}H^{34}O^2$. On distille l'acide précédent sous haut vide. Liquide incolore $E_{1,2}$ 215°, se solidifiant en une masse d'aiguilles très solubles dans l'éther de pétrole; F 34°; 6° *Acide α-méthyldihydrochaulmoogrique* $C^{19}H^{36}O^2$. On réduit l'acide α-méthylchaulmoogrique par $Pt + H^2$ dans l'alcool. Cristaux incolores en forme de paillettes, F 35°,5; 7° *Hydnocarpylallylmalonate d'éthyle* $C^{26}H^{44}O^4$. — Il s'obtient comme pour l'hydnocarpylméthylmalonate

(⁵) *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, 73, 1940, p. 405.

avec 50 % de rendement. $E_{1,1}$ 220-222°; 8° *Acide α-allylchaulmoogrique* $C^{21}H^{36}O^{2}$: $E_{0,9}$ = 215° (sans décomp.). F 62°,5 (éther de pétrole); 9° *α-allylchaulmoograte d'éthyle* $C^{23}H^{40}O^{2}$. On éthérifie l'acide précédent par l'alcool chlorhydrique. $E_{0,9}$ 197-198°; 10° *Hydnocarpylbenzylmalonate d'éthyle* $C^{30}H^{46}O^{4}$. On a fait la condensation malonique avec le chlorure d'hydnocarpyle, en chauffant au bain d'huile et en présence d'iodure de sodium; on obtient avec un rendement de 30 % une huile incolore $E_{0,9}$ 240-245° (sans décomp.); 11° *Acide α-benzylchaulmoogrique* $C^{25}H^{38}O^{2}$. Huile incolore, visqueuse, E_{1} 245-247°, n'ayant pas cristallisé; 12° *α-benzylchaulmoograte de méthyle* $C^{26}H^{40}O^{2}$: $E_{0,8-0,9}$ 225-227°; 13° *Hydnocarpyl-n-heptylmalonate d'éthyle* $C^{30}H^{54}O^{4}$. On condense le chlorure d'hydnocarpyle avec le n-heptylmalonate d'éthyle (E_{52} 175-177°) comme précédemment. Liquide incolore, distillant sans décomposition. $E_{0,9}$ 238-245°; rendement 60 %; 14° *Acide α-n-heptylchaulmoogrique* $C^{25}H^{46}O^{2}$. $E_{1,7}$ 245-247° (sans décomp.). F 35° (éther de pétrole); 15° *Cinnamate de dihydrohydnocarpyle* $C^{25}H^{38}O^{2}$. On condense le chlorure de l'acide cinnamique avec l'alcool dihydrohydnocarpique pur décrit récemment par nous, en milieu benzénique, au bain-marie. Le produit de la réaction est tout à fait stable et il n'y a pas lieu d'opérer en atmosphère d'azote. Liquide incolore, E_{1} 245°, se solidifiant à température ordinaire. Cristallisé dans l'éther de pétrole léger, fond à 25°,5; 16° *Phénylpropionate de dihydrohydnocarpyle* $C^{25}H^{40}O^{2}$ (réduction catalytique du corps précédent). Liquide incolore $E_{0,9}$ 228°; 17° *Cinnamate de dihydrochaulmoogryle* $C^{27}H^{42}O^{2}$. Se prépare comme pour son sous-homologue; $E_{0,8}$ 240°; Cristallise dans l'éther de pétrole, et fond alors à 39°.

Les expériences cliniques ont été effectuées en solution à 10 % dans l'huile d'arachide. La toxicité des 2 cinnamates est nulle chez le cobaye et le chien.

La séance est levée à 15h35m.

A. Lx.